LIBRARY

JUN 27 1932

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG i. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFE-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN, WOLF-KIEL UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

160. BAND, 3./4. HEFT

MIT 61 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juni 1932

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Seite

M. Le Blanc und *E. Eberius*, Untersuchungen über die Existenz des Bleisuboxyds Pb_2O. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 3. 32) 129

Sven Bodforss, Zur Elektrochemie des Eisens. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 4. 32) 141

N. Schoorl, Der Einfluss der Korngrösse von Stoffen auf deren Schmelztemperatur. (Eingegangen am 10. 4. 32). 158

P. Walden und *E. J. Birr*, Untersuchungen an tiefschmelzenden Salzen. VII. Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung von Mischungen geschmolzener Pikrate. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 4. 32) . 161

U. R. Evans und *C. W. Borgmann*, Korrosion unter und ohne Mitwirkung von Sauerstoff. Erwiderung an E. Liebreich. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 3. 32) 194

Gerhard Schikorr, Über den Rostvorgang bei ungleichmässiger Belüftung. (Eingegangen am 23. 3. 32). 205

Erik Liebreich, Erörterungen zur Theorie der Korrosion. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 4. 32) 211

A. Smits, Allotropie bei Flüssigkeiten. II. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 3. 32) 225

A. Smits und *H. Gerding*, Allotropie bei Flüssigkeiten. III. (Nach Versuchen mit den Herren F. W. Broekman und W. C. Stapper.) (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 3. 32) 231

Erich Müller und *J. Janitzki*, Zum elektromotorischen Verhalten des Eisens. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 4. 32) 245

M. Centnerszwer und *M. Laźniewski*, Ebullioskopische Versuche. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 4. 32) 257

Wilhelm v. Meyeren, Eine einfache Methode zur Messung kleiner Dampfdrucke. Messung des Wasserdampfdruckes über Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 4. 32) . 272

G. Haugaard, Studien über die Glaselektrode. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 4. 32) 279

A. v. Kiss, Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen. 5. Über die Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen. Nach Untersuchungen von I. Bossányi. (Eingegangen am 31. 1. 32) 290

G. Pesce, Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 4. 32) 295

Anton Kailan, Die Hydrolysegeschwindigkeit von Pyrophosphorsäure. (Eingegangen am 15. 4. 32) 301

Bücherschau.

Willy Schmitt, Kolloidreaktionen der Rückenmarksflüssigkeit (Technik, Klinik und Theorie) . . 302

R. E. Liesegang, Kolloidchemie des Glases 302

Chemistry at the Centenary (1931) Meeting of the British Association 303

G. Kortüm, Neuere Forschungen über die optische Aktivität chemischer Moleküle. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 303

Darwin O. Lyon, Das periodische System in neuer Anordnung 304

K. Chudoba, Die Feldspäte und ihre praktische Bestimmung 304

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

G. Ettisch und *A. Zwanzig*, Über Variabilität des elektrokinetischen Potentialsprunges. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 5. 32.)

Günter Viktor Schulz, Zur Thermodynamik des Solvatationsgleichgewichts in kolloiden Lösungen. (Eingegangen am 12. 4. 32.)

Armin Hillmer und *Erwin Paersch*, Bemerkung über die Ultraviolettabsorption von Substanzen mit zwei chromophoren Gruppen. (Eingegangen am 19. 5. 32.)

Armin Hillmer und *Erwin Paersch*, Über die Ultraviolettabsorption von Lösungen, die zwei chromophore Gruppen enthalten. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 5. 32.)

Fortsetzung s. Umschlagseite

Untersuchungen über die Existenz des Bleisuboxyds Pb_2O.

Von

M. Le Blanc und E. Eberius[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 3. 32.)

Trotz vieler Untersuchungen ist die Frage, ob ein Suboxyd des Bleies Pb_2O existiert, noch nicht mit Sicherheit beantwortet. Zu seiner Darstellung wird Bleioxalat $Pb(C_2O_4)$ zersetzt und der feste Rückstand mikroskopisch und röntgenographisch analysiert. Zugleich wird die Zusammensetzungsänderung der Gasphase im Verlauf der Zersetzung interferometrisch verfolgt und ihre Ursache klargestellt.

I. Einleitung.

Den Arbeiten, in denen Gewinnung und Verhalten des Bleisuboxyds beschrieben wird, steht eine ebenso grosse Anzahl gegenüber, die sein Bestehen verneinen. Als Darstellungsarten wurden benutzt: Oxydation von Blei, Reduktion höherer Bleioxyde und thermische Zersetzung des Bleioxalats. Von diesen ist die letztere die verbreitetste und erscheint auch am aussichtsreichsten, so dass wir sie angewandt haben.

Die Zersetzung der verschiedenen Schwer- und Leichtmetalloxalate verläuft nicht einheitlich, und man kann nicht von vornherein sagen, wie die Zersetzung des Bleioxalats sich vollziehen wird. In der Literatur finden sich über den Zersetzungsbeginn keine genauen Daten, die Zersetzungen sind innerhalb 250° bis 350° vorgenommen worden. Denkbar sind folgende Arten der Zersetzung:

$$PbC_2O_4 \rightarrow PbCO_3 + CO. \tag{1}$$

Da sich aber zwischen 250° bis 350° das Bleicarbonat zersetzt: $PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2$, so würde insgesamt resultieren:

$$PbC_2O_4 \rightarrow PbO + CO_2 + CO.$$

Die gleichen Zersetzungsprodukte in dem gleichen stöchiometrischen Verhältnis liegen z. B. beim Nickeloxalat und beim Eisenoxalat

[1]) Stark gekürzter Auszug aus einem Teil der Dissertation von Ernst Eberius, Leipzig 1931. Daselbst ausführliche Literaturangaben und Würdigung der bisherigen Untersuchungen.

vor. Allerdings entsteht nach BAUR und ORTHNER[1]) bei der Zersetzung des Ferrooxalats zunächst Eisen und Kohlendioxyd, das unter Reduktion zu Kohlenoxyd das Eisen zu Ferrooxyd oxydiert. Die analoge Reaktion beim Bleioxalat würde durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

$$PbC_2O_4 \rightarrow Pb + 2CO_2 \rightarrow PbO + CO_2 + CO. \quad (2)$$

Nach den Angaben von ŠVÉDA[2]) sind die Zersetzungsschemata unter (1) und (2) höchst unwahrscheinlich; denn er fand in der Gasphase das Molverhältnis von Kohlendioxyd zu Monoxyd nicht 1:1, sondern 3:1. Danach lässt sich die Oxalatzersetzung folgendermassen darstellen:

$$2PbC_2O_4 \rightarrow (Pb + PbO \text{ bzw. } Pb_2O) + 3CO_2 + CO. \quad (3)$$

Bemerkenswert ist, dass ŠVÉDA weiterhin fand, dass das Verhältnis von CO_2 zu CO nicht konstant bleibt, sondern sich im Laufe der Zersetzung zugunsten des CO_2 verschiebt, so dass zum Schluss in der Gasphase anstatt 25% weniger als 10% CO vorhanden sind. Nach den Angaben anderer Autoren soll zwar während der Zersetzung der Prozentgehalt an CO_2 stark schwanken, jedoch die Endzusammensetzung möglicherweise dem Verhältnis 3:1 entsprechen. Ob die Ursache für diese Unregelmässigkeiten mit einer stufenweisen Dissoziation des Oxalats oder einer Reaktion der Gasphase mit dem Bodenkörper im Zusammenhang stehen, darüber herrscht keine Klarheit. Um diese zu erlangen, war eine kontinuierliche Analyse des Gasgemisches notwendig. Diese wurde demnach zusammen mit dem Studium des Bodenkörpers in Angriff genommen.

II. Anwendung des Gasinterferometers zur Untersuchung der Gasphase. Apparatur zur Zersetzung des Bleioxalats.

Da ein Eingriff in den Verlauf des Zersetzungsprozesses das Ergebnis fälschen würde, so musste von den üblichen analytischen Methoden abgesehen werden, weil sie alle darauf beruhen, dass das zu untersuchende Gasgemisch einer fraktionierten Absorption oder einer anderen auf die eine Komponente bzw. auf das ganze Gasgemisch einwirkenden Methode unterworfen wird. In Frage kamen also nur physikalische Methoden, und zwar von den in der analytischen Chemie bereits eingeführten lediglich die optischen. Allgemein anwendbar und

[1]) BAUR und ORTHNER, Z. physikal. Ch. **91**, 75. 1916. [2]) ŠVÉDA, Chemické Listy **17**, 47. 1923.

von genügender Genauigkeit ist das von F. HABER und F. LÖWE konstruierte Interferometer. Da ein solches zur Verfügung stand, wurde es benutzt.

Die Anwendung des Interferometers ist im allgemeinen bekannt. Inwiefern im vorliegenden Falle Besonderheiten auftraten, wo es sich um die Ermittlung der wechselnden Zusammensetzung einer aus CO_2 und CO bestehenden Gasphase bei variablem Druck handelte, kann aus der Dissertation ersehen werden. Dort ist auch die Eichung genau

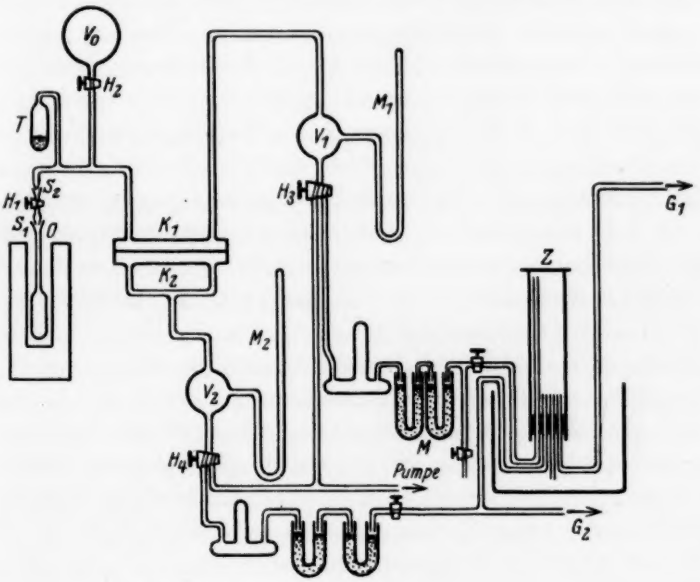

Fig. 1.

beschrieben. Dagegen sei hier die Abbildung und Beschreibung der Apparatur zur Zersetzung des Bleioxalats angegeben (Fig. 1).

Das Zersetzungsgefäss O hat eine ähnliche Gestalt, wie das von HÜTTIG[1]) bei seinen Messungen mit dem Tensi-Eudiometer benutzte. Es besteht aus einem 30 cm langen, einseitig geschlossenen Rohr aus Supremaxglas, das oben mit einem Schliff versehen ist, während das untere Ende bauchig erweitert wird. Nach der Einwaage wird das Gefäss mit kleinen Glasspiralen gefüllt, an denen sich die Substanz zerteilt, wenn sie bei schneller Zersetzung durch zu starke Gasentwicklung in grösseren Klumpen emporgetrieben wird. In den Schliff S_1

[1]) G. F. HÜTTIG, Z. anorg. Ch. 114, 161. 1920.

wird mittels eines Gegenschliffes ein dreiteiliges Kopfstück eingesetzt, das aus dem konischen Gegenschliff, dem, wie sämtliche verwendeten Hähne, schräg gebohrten Hahn 1 und dem Schliff S_2 besteht. Dieses Kopfstück gestattet es, dass man einerseits das Zersetzungsgefäss von der übrigen Apparatur trennen kann, ohne dass Luft in diese eindringt, andererseits das Zersetzungsgefäss bei geschlossenem Hahn wegnehmen kann, ohne dass die in O befindliche Substanz mit Luft in Berührung kommt. Zur Aufnahme von Feuchtigkeit dient ein kleines, mit Phosphorpentoxyd beschicktes Trockengefäss T, das, wie alle übrigen Teile der Apparatur, mit dem Hauptstrang, einem Glasrohr von 0·8 cm Durchmesser, verblasen ist. Dieser grosse Durchmesser, der den Nachteil einer unerwünschten Volumenvergrösserung hat, wurde gewählt, um eine gute Durchmischung der aus dem Zersetzungsgefäss kommenden Gase mit den im übrigen Teil der Apparatur befindlichen zu fördern. Für eine gute Durchmischung musste gesorgt werden, weil sonst in der Gaskammer k_1 des Interferometers nicht das dem jeweiligen Zersetzungszustand entsprechende Gasgemisch vorhanden gewesen wäre. Zwischen k_1 und T war noch ein Eichvolumen von 900·3 cm^3 angesetzt, das durch den Hahn H_2 abgetrennt werden konnte. An die Gaskammer K_2 war das Quecksilbermanometer M_1, dem die Kugel V_1 vorgelagert war, angeschlossen. Die Kugel V_1 hat den Zweck, dass das zur Eichung benutzte und durch den Dreiwegehahn H_3 in die vorher ausgepumpte Apparatur einströmende Gasgemisch noch einmal gründlich durchgemischt wird. Geeicht wurde mit reinem Kohlendioxyd, reinem Kohlenmonoxyd und Gemischen von je 50% und 75% Kohlendioxyd. Das Gasgemisch vom gewünschten Prozentgehalt wurde in dem Mischzylinder Z hergestellt, dem aus G_1 und G_2 das Kohlenmonoxyd und das Kohlendioxyd zugeleitet werden konnte. Die Gaskammer K_2 ist durch eine mit Silber verlötete Metallwand von K_1 gasdicht geschieden. Die beiden Ausgänge aus K_2 führen zu einer einzigen Röhre, die in die Kugel V_2, der das Quecksilbermanometer M_2 angesetzt ist, mündet. Durch den Dreiwegehahn H_4 wird die Verbindung mit Pumpe und Gasbehälter hergestellt.

Das zur Eichung benutzte CO_2 wurde durch Erhitzen von Magnesit gewonnen. Zur Entfernung geringer Sauerstoffmengen wurde das Gas über eine auf Rotglut erhitzte Kupferspirale geleitet. Aufbewahrt wurde es in G_2 über einer sauerstofffreien gesättigten Natriumbicarbonatlösung. Auf Reinheit wurde das entwickelte Gas durch Absorption in einer mit Kalilauge gefüllten Gasbürette geprüft. Bei der

Darstellung des CO wurde besonderer Wert auf Ausschluss von CO_2 gelegt und infolgedessen als Darstellungsmethode die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Ameisensäure gewählt. Zur Reinigung passierte das Gas zwei Spiralgaswaschflaschen, von denen die erste mit Kalilauge (1:2) und die zweite mit einer alkalischen Lösung von Natriumhyposulfit gefüllt war. Aufgefangen wurde es in G_1 über einer ausgekochten konzentrierten Natriumchloridlösung.

III. Zersetzung des Bleioxalats.

Reines Bleioxalat wurde durch Fällung gewonnen, indem reine Bleiacetatlösung mit überschüssiger reiner Oxalsäure versetzt wurde. Nach Absaugen, langem Wässern mit destilliertem Wasser und Trocknen mit reinem Alkohol und Äther wurde es einige Minuten auf etwa 130° erhitzt. Ein Gehalt an Acetat bzw. Oxyacetat war nicht nachweisbar. Der elektroanalytisch ermittelte Bleigehalt stimmte mit dem berechneten ausgezeichnet überein.

Mit diesem Präparat wurden einige Vorversuche im Glührörchen angestellt. Bei langsamem Erhitzen wird die Substanz erst grau, dann kastanienbraun, schwarz, rot, und bei Rotglut des Glases hellgelb. Diese Farbe wird auch beim Abkühlen beibehalten. Das entstehende Gas brennt mit der für CO typischen blauen Flamme. Bei schnellerem Erhitzen tritt die Schwärzung plötzlich ein unter Bildung von Bleikügelchen. Wird Sauerstoff in das Glührörchen eingeleitet, so wird die schwarze Stufe übersprungen, es entsteht sofort das rote Oxyd und dann, wie oben, das gelbe. Lässt man dagegen erst das Präparat vollkommen in die schwarze Form übergehen und leitet dann Sauerstoff ein, so verglüht die Substanz plötzlich. Der Rückstand sieht hellgelb aus.

Da die Zersetzung bei sehr vielen Oxalaten unter Schwarzfärbung vor sich geht, die durch Bildung fein verteilter Kohle hervorgerufen wird, wurde das schwarze Produkt daraufhin durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure untersucht. Selbst bei Verwendung grösserer Mengen konnte niemals Kohlenstoff festgestellt werden, obgleich bei analogen Versuchen mit Natriumoxalat, Kaliumoxalat und Eisenoxalat stets Kohlenstoff (bei Eisenoxalat in Spuren) auf die gleiche Weise nachgewiesen werden konnte.

Aus den Vorversuchen geht zum mindesten hervor, dass bei der Oxalatzersetzung als Vorstufe der roten und gelben Bleioxyde ein dunkelgefärbtes Zwischenprodukt entsteht, das seiner Farbe nach mit

dem in der Literatur beschriebenen Zersetzungsprodukt identisch ist. Ob diese Substanz das Bleisuboxyd, reines Blei oder ein Gemisch beider ist, lässt sich durch die Vorversuche nicht entscheiden. Selbst das Auftreten von Bleikügelchen und das Verglühen in Gegenwart von Sauerstoff sagt nichts darüber aus, ob ein Suboxyd oder metallisches Blei vorliegt. Man kann nur auf die Sauerstoffempfindlichkeit bei höheren Temperaturen schliessen. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die in der Literatur beschriebenen kastanienbraunen Produkte Gemische der schwarzen Substanz mit dem roten Oxyd, die graugrünen Gemische mit dem gelben Oxyd sind.

Was die gasförmigen Zersetzungsprodukte anbelangt, so wurden diese bei einigen anderen Versuchen durch Kalilauge geleitet und über Kalilauge aufgefangen. Der kleine Absorptionsapparat war nach Durchgang des Gases bedeutend schwerer geworden, der nicht absorbierte Gasrest verbrannte vollkommen mit blauer Flamme. Dadurch war wenigstens qualitativ die Zusammensetzung der Gasphase als aus Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd bestehend nachgewiesen.

Nunmehr wurde die eigentliche quantitative Ermittlung des Zersetzungsverlaufs des Bleioxalats in Angriff genommen.

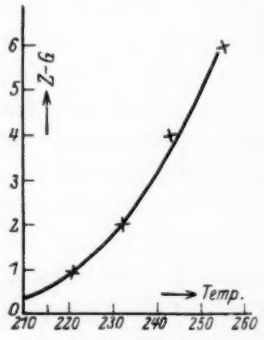

Fig. 2.

Dass sich bei bestimmten Temperaturen innerhalb des Intervalls von 250° bis 350° ein bestimmter Gleichgewichtsdruck einstellen würde, war nicht zu erwarten und steht auch in Übereinstimmung mit der Berechnung der Gleichgewichtslage für heterogene Systeme nach NERNST. Es konnte also aus Druck und Zeit nur die für eine bestimmte Temperatur charakteristische Zersetzungsgeschwindigkeit festgelegt werden. Fig. 2 fasst die bei steigenden Temperaturen mit derselben Einwaage gewonnenen Resultate zusammen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist in mm/Std. des *Hg*-Manometers angegeben. Das Volumen der Apparatur betrug 816 cm³.

Fig. 3 zeigt, wie sich die Zusammensetzung der Gasphase während der mit der Temperatur ansteigenden Zersetzungsgeschwindigkeit ändert. Lange Zeit hindurch beträgt der Prozentgehalt an CO_2 75% und steigt dann langsam bis etwa 90% an, um schliesslich annähernd konstant zu bleiben.

Der Rückstand war ein schwarzes Pulver, das sich in verdünnter Essigsäure nicht merklich löste. Es wurde auch keine Gasentwicklung bemerkt, die bei Gegenwart von Carbonat hätte erfolgen müssen. Verdünnte Salpetersäure löste den Rückstand zum Teil unter Entwicklung von Wasserstoff, wobei der Geruch von Stickoxyden auftrat. Zurück blieb weisses, unzersetztes Oxalat.

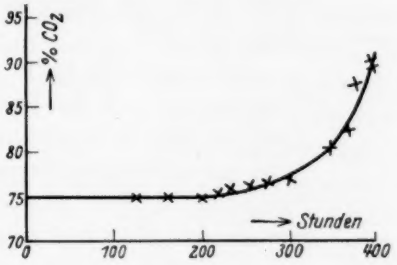

Fig. 3.

Weiterhin wurden verschiedene Zersetzungen bei jeweils konstanter Temperatur und genauer Feststellung der Zeit vorgenommen, die das starke Absteigen der Zersetzungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur noch genauer festlegten. Bezüglich des Verhältnisses von CO_2 zu CO ergab sich ebenfalls in Übereinstimmung mit dem vorher erhaltenen Resultat, dass bei der Zersetzung drei Abschnitte zu unterscheiden sind:

1. Gehalt an CO_2 genau 75%.
2. Gehalt an CO_2 wächst an.
3. Gehalt an CO_2 bleibt nahezu konstant bei 90 bis 91% CO_2.

Die Untersuchung des Rückstands in verschiedenen Zersetzungsstadien ergab niemals Anhaltspunkte für das Auftreten von Kohlenstoff, so dass für die Anreicherung von CO_2 die Reaktion

$$2\,CO \rightarrow C + CO_2$$

ausser Betracht zu bleiben hat. Es kommt für diesen Umstand nur noch die Reduktion des festen Zersetzungsprodukts zu metallischem Blei durch CO in Betracht:

$$Pb_2O \text{ (bzw. } Pb + PbO) + CO \rightarrow 2Pb + CO_2.$$

Diese Reduktion beginnt bei einem bestimmten, mit der Temperatur wechselnden Partialdruck von CO.

Das nahezu völlige Aufhören der Reduktionswirkung bei etwa 90% CO_2 lässt sich dadurch erklären, dass nach Reduktion der

Oberfläche der Oxydkörnchen die Reduktion des Kerns sehr erschwert ist, weil das CO nur langsam hinzu diffundieren kann.

Der Zersetzungsrückstand bestand nach mikroskopischer Untersuchung aus fein verteiltem metallischem Blei, das mit roten Oxydkörnchen untermischt war. Letztere verschwinden, wenn der Rückstand längere Zeit mit der CO-haltigen Gasphase in Berührung bleibt. Gegen Ende der Zersetzung besteht er fast allein aus Blei.

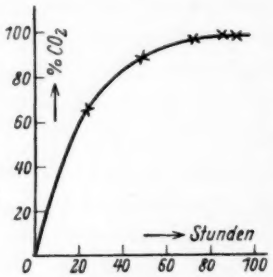

Fig. 4.

Dass tatsächlich die reduzierende Wirkung des CO auf den festen Rückstand die Ursache der CO_2-Zunahme ist, wurde noch durch nachstehenden Versuch erhärtet. 25 g Bleioxalat wurde unter dauerndem Abpumpen bei 270° völlig zersetzt, nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur eine bestimmte Menge reines CO zugelassen und die Temperatur auf 262° konstant eingestellt. Der Druck des reinen CO betrug 728 mm, und dieser Druck veränderte sich im Verlauf des Versuchs nicht. Dagegen änderte sich das Verhältnis CO_2 zu CO wie Fig. 4 zeigt.

Die in das Zersetzungsgefäss eingewogene Menge Bleioxalat hatte bei der Zersetzung ein Mehrfaches des Rückstandes geliefert, der zur Reduktion der vorgelegten CO-Menge nötig war. Unter diesen Umständen stieg der Prozentgehalt an CO_2 bis zu 98·5% an.

IV. Röntgenographische Untersuchung.

Ausser der mikroskopischen Untersuchung des festen Rückstandes wurde noch eine röntgenographische vorgenommen. Derartige Untersuchungen liegen bereits vor, die eine ist von VAN ARKEL[1]), die andere von FERRARI[2]) vorgenommen worden. Während der erstere in seinem Röntgenogramm eine grosse Anzahl von Linien erhielt. die er als dem metallischen Blei und dem roten Bleioxyd zugehörig erkannte, errechnete letzterer aus seinem Röntgenogramm nach Aussonderung der dem Blei zugehörigen Linien die Kantenlänge der kubischen Elementarzelle des Bleisuboxyds zu 5·38 Å, und folgerte aus der Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Intensitäten auf die Zugehörigkeit zum Cuprittyp. Die Dichte des Bleisuboxyds be-

[1]) VAN ARKEL, Rec. Trav. chim. **44**, 652. 1925. [2]) FERRARI, Gazz. 56, 630. 1926.

rechnete er unter der Annahme zweier Moleküle im Elementarwürfel zu 9·16.

Als FERRARI mit den Resultaten VAN ARKELS bekannt geworden war, wiederholte er die Versuche an dem gleichen Präparat nach 9 Monaten und an erneut dargestellten Präparaten, konnte jetzt aber nur Röntgenogramme mit verwaschenen Linien erhalten.

Es liegt also hier der eigenartige Fall vor, dass sich zwei Untersuchungen derselben Substanz gegenüberstehen, die sich nicht miteinander in Einklang bringen lassen. Um die Frage nach der Existenz des Bleisuboxyds zu klären, wurde ein Präparat, das bei 260° aus Bleioxalat unter dauerndem Abpumpen innerhalb von 2 Stunden erhalten worden war, röntgenographisch untersucht. Unter den genannten Umständen war eine vollständige Zersetzung des Oxalats, aber noch keine Oxydation des festen Rückstands erfolgt. Ein Teil der schwarzen Substanz wurde möglichst schnell in die für Pulveraufnahmen gebräuchliche Kapillare (Durchmesser 1 mm) gefüllt, abgeschmolzen und einige Stunden später geröntgt. Ein anderer Teil wurde aufbewahrt und der Rest unter dem Mikroskop geprüft. Er bestand aus lockerem, fein verteiltem, metallischem Blei und zahlreichen zwischengestreuten winzigen, rot durchscheinenden Körnchen.

Die zur Aufnahme benutzte Kamera hatte einen Durchmesser von 57·3 mm. Es wurde 2 Stunden mit Kupfer-$K_{\alpha\beta}$-Strahlung (10 mA) ohne Drehen des Präparats belichtet. Da gleichzeitig die Aufnahme eines reinen roten, im Vakuum hergestellten Blei(2)oxyds, die mit derselben Kamera und derselben Röntgenröhre gemacht worden war, zur Verfügung stand, konnten beide Aufnahmen direkt miteinander verglichen werden. Dabei zeigte sich, dass die für das rote Blei(2)oxyd charakteristischen Linien an derselben Stelle und mit der gleichen relativen Intensität auf dem Röntgenogramm des schwarzen Präparats

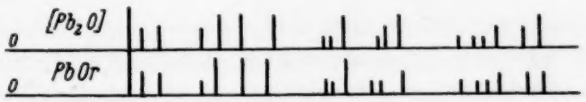

Fig. 5.

wiederkehrten. In Fig. 5 sind die entsprechenden Linien beider Röntgenogramme untereinandergestellt. Die Höhe gibt die relative Intensität an, der Abstand von Null bis zum Fusspunkt der betreffenden Linie ist gleich dem Abstand in Millimeter zweier korrespondierender,

zum Durchstosspunkt des Primärstrahles symmetrisch gelegener Linien auf dem Film (um die Stäbchendicke vermindert). Die kleinen bemerkbaren Abweichungen streuen nach beiden Seiten und sind durch kleine Fehlerquellen bei der Entwicklung der Filme zu erklären.

Da das rote tetragonale Blei(2)oxyd ein sehr linienreiches Röntgenogramm liefert, werden die naturgemäss schwachen Bleilinien grösstenteils verdeckt, zumal die für das rote Blei(2)oxyd und für das metallische Blei charakteristischen Linien entweder zusammenfallen oder nahe beieinander liegen, wie Tabelle 1 zeigt.

Diese Tabelle ist mittels der von LEVI[1]) aus gesonderten Aufnahmen reinen metallischen Bleies und roten Blei(2)oxyds erhaltenen Werte für $\sin \frac{\vartheta}{2}$ zusammengestellt. Die Indices der reflektierenden Netzebenen sind durch $(h_1\, h_2\, h_3)$ wiedergegeben. Es bedeutet sst: sehr starke, st: starke und m: mittlere relative Intensität.

Tabelle 1.

PbO (*r*)			*Pb*		
$h_1 h_2 h_3$	Int.	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	Int.	$h_1 h_2 h_3$
111	sst	0·260	0·275	st	111
002	m	0·319	0·317	st	002
202	st	0·421	0·445	st	022
131	st	0·472	0·470	m	113(?)
204	m	0·677	0·680	st	133
422	m	0·695	0·697	st	024
244 602 006	st	0·884	0·880	m	440
622 533	m	0·921	0·920	sst	531
551 711	m	0·980	0·984	st	620

Die Röntgenaufnahme zeigt also, dass das dunkle Präparat keine einheitliche Substanz ist, sondern rotes Blei(2)oxyd in grosser Menge enthält, ein Befund, der gut mit der mikroskopischen Beobachtung übereinstimmt. Der dunkle Bestandteil ist, wie ebenfalls mit dem Mikroskop festgestellt wurde, fein zerteiltes metallisches Blei.

Die vorliegende Untersuchung bestätigt demnach den Befund VAN ARKELS und zugleich die auf chemischem und mikroskopischem

[1]) C. R. LEVI, N. Cim. **1**, 137. 1924.

Wege gewonnene Einsicht in die Zusammensetzung des schwarzen Zersetzungsprodukts. Dieses Ergebnis steht durchaus in Übereinstimmung mit der röntgenographischen Prüfung anderer vermeintlicher Suboxyde durch LEVI, der von Nickelsuboxyd und Silbersuboxyd röntgenographisch den Nachweis lieferte, dass diese nicht als wahre Verbindungen anzusehen sind, sondern Mischungen von Metall und Oxyd (NiO bzw. Ag_2O) darstellen.

Um die Angaben von FERRARI über die Instabilität des Suboxyds nachzuprüfen, wurde die zurückgestellte Probe derselben Substanz nochmals röntgenographisch untersucht, nachdem sie 2 Monate lang im Exsiccator unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd aufbewahrt worden war. Die Substanz hatte sich deutlich verfärbt. Sie sah nicht mehr samtschwarz aus, sondern dunkelgraugrün. Die Linien auf dem Röntgenogramm hatten stark zugenommen und waren bedeutend breiter und verwaschener geworden, als auf dem ersten Röntgenogramm. Die Anordnung der Linien hatte sich nicht nennenswert verändert.

Die Vermehrung und Verwaschenheit der Linien ist auf das Auftreten des gelben Blei(2)oxyds zurückzuführen, das durch die Oxydation des metallischen Bleies entsteht, ein Vorgang, der auch dem unbewaffneten Auge deutlich erkennbar ist.

Da das gelbe Oxyd infolge seiner Zugehörigkeit zum rhombischen System eine grössere Anzahl Linien als das Blei oder das rote Oxyd aufweist, erklärt sich auch, dass FERRARI ein verwaschenes Röntgenogramm erhielt; denn bei einer Aufbewahrung des Präparats von 9 Monaten an der Luft (wobei leider nicht angegeben ist, ob diese frei von Wasser und Kohlendioxyd war), ist es sehr wahrscheinlich, dass das gesamte fein verteilte Blei in das gelbe Oxyd übergeht, was eine ausserordentliche Vermehrung und Verwaschenheit der Linien zur Folge haben muss.

Aus der röntgenographischen Untersuchung geht also unzweifelhaft hervor, dass das schwarze Zersetzungsprodukt des Bleioxalats selbst bei der Wahl der günstigsten Zersetzungsbedingungen keine einheitliche Verbindung Pb_2O enthält, sondern aus metallischem Blei und rotem tetragonalem Blei(2)oxyd besteht, und dass demzufolge die Verfärbung der schwarzen Substanz bei längerem Aufbewahren an der Luft nicht dem Zerfall des instabilen Suboxyds, sondern der Oxydation des Bleies zum gelben rhombischen Bleioxyd zuzuschreiben ist.

Zusammenfassung.

1. Um die Frage nach der Existenz eines Bleisuboxyds zu klären, wurde die Zersetzung des Bleioxalats im Vakuum als der dazu geeignetste Weg befunden. Es wurden sowohl die gasförmigen als auch die festen Zersetzungsprodukte untersucht.

2. Die Zusammensetzung der Gasphase ist im Laufe der Zersetzung nicht konstant, sondern der Gehalt an CO nimmt unter Steigen des Gehalts an CO_2 ab. Der Zersetzungsvorgang wird durch folgende Gleichung wiedergegeben: $2PbC_2O_4 \rightarrow PbO + Pb + 3CO_2 + CO$. Die Abnahme an CO erklärt sich durch seine Reduktionswirkung auf PbO.

3. Der feste Rückstand besteht aus fein verteiltem metallischem Blei und rotem Blei(2)oxyd. Der Nachweis wurde auf mikroskopischem und röntgenographischem Wege geführt. Andeutungen für das Auftreten eines Suboxyds Pb_2O machten sich nicht bemerkbar.

Zur Elektrochemie des Eisens.

Von

Sven Bodforss.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 4. 32.)

Eine Elektrode aus Carbonyleisen wird in einem besonders konstruierten Apparat unter verschiedenen Lösungen dauernd abgeschliffen und die Potentiale gemessen. Das Eisenpotential ist eine geradlinige Funktion von p_H; eine ausgesprochene Anionenwirkung, aber keine sichere Wirkung der Kationen wurde gefunden. Vergleich mit dem Ruhepotential. Das Eisen ist inaktiv und das bis jetzt angenommene Normalpotential zweifelhaft.

Über das elektrochemische Verhalten des Eisens in wässerigen Lösungen liegen eine sehr grosse Menge von Untersuchungen vor[1]). Das Eisenpotential wurde dabei gewöhnlich in „neutralen" Eisensalzlösungen untersucht, in der Absicht das Normalpotential zu bestimmen. Ausserdem sind sehr viele Messungen in anderen Lösungen gemacht worden, in der Absicht, die Passivierungserscheinungen zu verfolgen.

Bei der kritischen Durchmusterung der Literatur findet man, dass die Angaben ziemlich selten miteinander übereinstimmen. Es gibt also Faktoren, die auf das Potential einwirken, aber nicht genügend berücksichtigt worden sind. Bei einer Untersuchung über das Magnesium[2]) habe ich gezeigt, wie die Konzentration der Wasserstoffionen und die Anionen der anwesenden Salze das Potential bestimmen. Es liegt nahe anzunehmen, dass dieses Verhalten allgemeiner ist als man bisher geglaubt hat.

Für das Eisenpotential liegen auch hier und da Angaben vor, dass das Potential mit steigender Acidität der Lösung sich nach positiveren Werten verschiebt. So haben Th. W. Richards und W. Richards[3]) in einer kurzen Messungsreihe gezeigt, dass eine Elektrode aus reduziertem Eisen in Ferrosulfatlösung bei Zusatz von Schwefelsäure immer edler wird. Für besonders wichtig halte ich die Untersuchungen von MacAulay und Mitarbeitern[4]), die das Potential von

[1]) Vgl. die ausführliche Zusammenstellung in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Eisen, S. 277 bis 312. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **153**, 83. 1931. [3]) Th. W. Richards und W. Richards, J. Am. chem. Soc. **46**, 96. 1924. [4]) MacAulay und Bastow, J. chem. Soc. London **1929**, 85. MacAulay und White, J. chem. Soc. London **1930**, 194. MacAulay, White und Spooner, Nature **126**, 914. 1930.

Metallen in luftfreien Pufferlösungen gemessen haben. Ihre Resultate waren mir bei der Ausführung der Versuche noch unbekannt. Sie finden für das Eisen im sauren Gebiet einen geradlinigen Zusammenhang zwischen dem Eisen- und Wasserstoffpotential der Lösung.

Da diese Abhängigkeit des Potentials für die Beurteilung des elektrochemischen Verhalten des Eisens sehr wichtig ist, habe ich die untenstehenden Messungen ausgeführt.

Es ist schon bekannt, dass Spuren von Sauerstoff das Eisenpotential stark beeinflussen, sei es dadurch, dass das Eisen passiv wird oder dass eine Oxydbekleidung entsteht, deren Löslichkeit eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration ist und demnach die Konzentration der Ferroionen in den Pufferlösungen reguliert. Die Versuche müssen so ausgeführt werden, dass jede Spur von Luft ferngehalten wird und dass nur eine reine blanke Metalloberfläche mit der Lösung in Berührung kommt. Das Metall muss in einer luftfreien Lösung geschliffen werden. Solche Versuche sind auch mehrmals mit Eisen gemacht worden[1]), aber so viel ich habe herausfinden können, nicht unter genügender Berücksichtigung der Konzentrationen der fraglichen Ionen, da die Autoren andere Ziele anstrebten.

Zu dieser Untersuchung sollte also das Potential des reinen blanken Eisens in luftfreien Pufferlösungen von verschiedener Zusammensetzung und p_H zu verfolgt werden. Da wir aber keine Gewähr haben, dass die Metalloberfläche sich unter der Lösung dauernd unverändert hält — sie kann durch Reaktion mit der Lösung oxydiert werden —, so habe ich das Metall dauernd abgeschliffen. Eine solche Anordnung bietet natürlich auch keinen absoluten Schutz gegen Deckschichtbildung, wenn diese sehr schnell verläuft, sie setzt aber ihre Wahrscheinlichkeit sehr stark herab.

Versuchsanordnung.

Mein Apparat, der nach einer Idee von LANGE und BERGER[2]) gebaut ist, wird in Fig. 1 veranschaulicht. Ein dickwandiges Gefäss von etwa 250 cm³ Volumen kann mit Hilfe von Schrauben und Gummipackungen durch einen Ebonitdeckel *A* verschlossen werden. Die Stahlachse *B*, welche durch einen regulierbaren Nebenschlussmotor in schnelle Rotation versetzt werden kann, trägt unten die scheibenförmige Eisenelektrode *C*. Die Achse ist durch einen dickwandigen, paraffinierten, reinen Gummischlauch isoliert. Die in geschmolzenes Picein getauchte Eisen-

[1]) Vgl. z. B. RATHERT, Z. physikal. Ch. **86**, 567. 1913. GERHARD C. SCHMIDT Z. physikal. Ch. **106**, 105. 1923. [2]) LANGE und BERGER, Z. Elektrochem. **36** 987. 1930.

elektrode wird nach dessen Erstarrung abgedreht, so dass nur die Seitenflächen blossliegen. Als Schleifmittel bei den Versuchen diente die kleine Schmirgelscheibe *D*, die auf einem Glasstab festgeklemmt war und durch den Metallhebel *E* gegen die rotierende Elektrode gedrückt werden konnte. Ein Gummistopfen schliesst luftdicht ab und gestattet wegen seiner Elastizität eine gewisse Bewegungsfreiheit der Anordnung. Der Metallhebel wird ausserdem in *F* durch eine horizontale Stahlklemme gehalten, die stark federnd in einem Stativ befestigt ist, um Schwingungen zu dämpfen und unter möglichst konstantem Druck zu wirken. Dieser Druck muss ziemlich kräftig sein, damit man sicher ist, dass bei jeder Umdrehung der Scheibe die Metalloberfläche wirklich erneuert wird. Es ist aber dann schwierig, ein ruhiges und regelmässiges Abschleifen zu erzielen, infolgedessen schwanken die Potentiale. Schleift man weniger stark, so ist die Potentialeinstellung gut; ich habe aber vorgezogen, etwas an der Genauigkeit zu opfern, um möglichst sicher zu sein, dass wirklich eine reine Oberfläche erzielt wird.

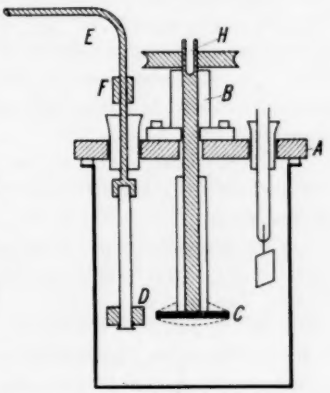

Fig. 1.

Eine gewisse Abhängigkeit der Potentiale vom Druck, die nicht ganz zu verneinen ist, kann durch lokale Wärmeentwicklung erklärt werden, die nicht genügend schnell ausgeglichen wird. Wegen dieser Gefahr wurde das Schleifen mit genügenden Pausen möglichst kurze Zeit vorgenommen.

Es wurde fast immer bei Zimmertemperatur gearbeitet. Ein neuerer Apparat, in einen Thermostaten eingebaut, hat kaum bessere Resultate gegeben.

Ein isoliert befestigter Eisendraht taucht in die mit Quecksilber gefüllte Ausbohrung *H* und verbindet die Eisenelektrode mit dem Kompensationsapparat (Walzenbrücke). Als Nullinstrument diente ein empfindliches, schnellschwingendes Galvanometer mit Lichtzeigerablesung.

Der Ebonitdeckel war mit mehreren Löchern versehen, die mit Gummistopfen gedichtet waren, nämlich für das Heberrohr (mit Asbestpfropfen und Hahn vakuumdicht geschlossen) zur Kalomelelektrode; für zwei platinierte *Pt*-Elektroden (für p_H-Messungen, wenn Wasserstoff durchgeleitet wurde) und zur Einleitung und Ableitung der benutzten indifferenten Gase (Wasserstoff oder Stickstoff).

Anfangs wurde die fertig bereitete Pufferlösung unter Rückfluss ausgekocht, um gelöste Luft möglichst zu entfernen, schnell abgekühlt und in den Apparat übergesaugt. Auskochen und Überführung im Vakuum zeigte keine Vorteile. Dann wurde N_2 oder H_2, die durch eine lange dicke Schicht schwach glühenden Kupfers geleitet waren, etwa 2 Stunden vor und während der Messung durchgeleitet, um Sauerstoff zu entfernen. Es ist ganz gleichgültig für das Eisenpotential, welches von diesen Gasen verwendet wird. Meistens wurde Wasserstoff benutzt. Er hat den Vorteil, dass man durch Messungen mit den Platinelektroden gleichzeitig die Wasserstoffionenkonzentration bestimmen kann. Sonst wurde diese in einem besonderen Versuch mit Chinhydron gemessen. Beide Methoden stimmen innerhalb des Salzfehlers des Chinhydrons gut überein, ein Zeichen, dass die Luft aus dem Apparat

vertrieben ist, und dass das bei dem Schleifen zerstäubte Eisenpulver die *Pt*-Elektroden nicht vergiftet.

Diese Methode mit fertig bereiteten Pufferlösungen war sehr zeitraubend. Es stellte sich bald heraus, dass beim Arbeiten mit strömendem N_2 und H_2 Luftspuren nicht sehr nachteilig sind. Es wurde deshalb die ausgekochte Neutralsalzlösung z. B. 0·1 norm. *Na*-Acetat (immer 150 cm³) in den Apparat eingeführt, und nach der Entlüftung nach und nach aus einer Bürette die ausgekochte Säurelösung zugesetzt. Diese Lösung enthielt ausser der Säure Neutralsalz in derselben Konzentration wie im Apparat, so dass die Anionenkonzentration praktisch genommen immer konstant blieb und nur eine p_H-Änderung bewirkt wurde.

Mit diesem zweiten Verfahren bekommt man etwas bessere Resultate, weil der Schleifapparat während einer Messungsserie unverändert eingestellt bleibt. Die Punkte liegen gewöhnlich gut auf einer geraden Linie (Fig. 2). Nimmt man zur Reinigung alles auseinander und wiederholt die Messung, so kann die Kurve etwa 0·01 Volt verschoben sein. So viel ich habe beobachten können, ist die Reproduzierbarkeit grösser, je konzentrierter die Lösungen sind, d. h. je grösser die Pufferkapazität ist.

Die Konzentrationsangaben sind nicht ganz exakt, da die Lösungen beim Auskochen und dem langen Gasdurchleiten ihre Zusammensetzung ein wenig verändert haben können.

Die Eisenelektroden waren aus dem sehr reinen Carbonyleisen[1]) hergestellt, das ich der Freigebigkeit der Direktion der I. G. Farbenindustrie A.-G. verdanke. Einige Versuche mit Elektrolyteisen von Kahlbaum und gewöhnlichem Schwarzblech gaben ähnliche Resultate.

Die Rotationsgeschwindigkeit der Eisenscheibe (Durchmesser etwa 25 mm) war gewöhnlich etwa 600 Umdrehungen pro Minute, d. h. die Eisenoberfläche wird jede zehntel Sekunde erneuert. Es wäre nun von Interesse, das Schleifpotential mit dem Potential zu vergleichen, welches die Elektrode in Ruhe schliesslich annimmt. Das habe ich hier als unmöglich gefunden, weil man bei sehr langen Versuchen keine Gewähr hat, dass nicht Luftspuren eindringen, die das Resultat verderben können. In zehn Fällen sind bei dem ersten Verfahren (Gas wurde jedoch eingeleitet) die Potentiale in der Ruhe über 24 Stunden verfolgt worden. Die Veränderungen während dieser Zeit (gewöhnlich nach der negativen Seite) waren höchstens 0·02 Volt.

Wenn man nach dem Schleifen die Elektrode plötzlich anhält, so wird (in den Pufferlösungen wenigstens) das Potential momentan etwa 0·02 Volt edler und bleibt gewöhnlich einige Minuten konstant, um dann langsam nach unedleren Werten zu streben. Diese Momentanpotentiale sind ebenfalls immer gemessen worden. Sie sind manchmal sogar besser definiert als das Schleifpotential. In einigen Fällen habe ich dieses Momentanpotential in den Tabellen als „Ruhepotential" angeführt; sonst soll hier nicht mehr davon die Rede sein. Der Unterschied zwischen „Ruhe" und Schleifen kann jedenfalls kein Temperatureffekt sein, da in gewissen Lösungen die Potentiale gleich gefunden sind; die Differenz kann sogar ihr Vorzeichen wechseln.

Sämtliche Potentiale sind unter Zwischenschaltung von Hebern mit gesättigter Chlorkaliumlösung gegen eine normale Kalomelelektrode gemessen. Die hier an-

[1]) Vgl. Mittasch, Z. angew. Ch. **41**, 587, 827. 1928.

geführten Resultate sind immer auf die normale Wasserstoffelektrode umgerechnet ($E_h = E_c - 0{\cdot}283$ Volt).

Das Eisenpotential ändert sich unter den fraglichen Bedingungen immer linear mit dem Wasserstoffpotential. Sein absoluter Wert hängt ausserdem von der Natur und Konzentration der angewandten Lösungen ab. Um die Ergebnisse einer Seriemessung in einen Zahlwert zusammenzufassen, berechnen wir das Eisenpotential für die H-Ionenkonzentration gleich Eins. Diese „Konstante", als reduziertes Eisenpotential ($E_{Fe\,\text{red.}}$) bezeichnet, ist nur eine Rechengrösse, da z. B. eine Acetatpuffer mit $p_H = 0$ nicht hergestellt werden kann.

Es ist $$E_{Fe} = E_{Fe\,\text{red.}} + k \log [H^{\cdot}]$$

und $$E_h = 0{\cdot}058 \log [H^{\cdot}]$$

$$E_{Fe\,\text{red.}} = E_{Fe} - \frac{k \cdot E_h}{0{\cdot}058}.$$

In den meisten Fällen ist k gleich oder sehr nahe 0·058, d. h. die p_H-Abhängigkeit des Eisenpotentials ist die „theoretische". In anderen Fällen schwankt k ziemlich stark und ist nicht sehr gut reproduzierbar. Die Konstante k ist immer graphisch ermittelt. Den von 0·058 abweichenden k-Werten ist kein grösseres Gewicht beizulegen. Auch MacAulay (loc. cit.) hat gefunden, dass verschiedene Lösungen verschiedene Neigung der Kurven geben können.

Die Tabellen 1 bis 3 geben einige Versuche in wirklichen Pufferlösungen wieder. Es ergibt sich, dass das Eisen in Lösungen von derselben Konzentration (in Normalität gerechnet) und demselben p_H in der Reihe Acetat, Citrat und Oxalat unedler wird. Für Lösungen von gleicher Zusammensetzung aber verschiedener Konzentration wird das Eisen edler mit zunehmendem Gehalt, d. h. die Anionen positivieren das Potential.

Tabelle 1a. Eisen in 1 norm. Natriumacetatpuffer. $k = 0{\cdot}058$.

Konzentration der Essigsäure in Normalität	Eisenpotential (E_h)		E_{H_2}	$E_{Fe\,\text{red.}}$
	Ruhe	Schleifen		
0·02	− 0·465	− 0·485	− 0·373	− 0·112
0·05	− 0·437	− 0·457	− 0·346	− 0·111
0·1	− 0·423	− 0·443	− 0·332	− 0·111
0·2	− 0·405	− 0·423	− 0·315	− 0·108
0·5	− 0·377	− 0·395	− 0·290	− 0·105
1·0	− 0·365	− 0·381	− 0·270	− 0·111
			$E_{Fe\,\text{red.}}$ im Mittel:	− 0·110

Tabelle 1b. Eisen in 0·1 norm. Natriumacetatpuffer. 0·8 norm. Kaliumchlorid enthaltend. $k = 0{\cdot}058$.

Konzentration der Essigsäure in Normalität	Eisenpotential (E_h)		E_{H_2}	$E_{Fe\,\text{red.}}$
	Ruhe	Schleifen		
0·002	— 0·487	— 0·513	— 0·369	— 0·144
0·02	— 0·425	— 0·445	— 0·318	— 0·127
0·04	— 0·397	— 0·417	— 0·294	— 0·123
0·08	— 0·383	— 0·399	— 0·276	— 0·123
0·2	— 0·357	— 0·377	— 0·253	— 0·124

$E_{Fe\,\text{red.}}$ im Mittel: — 0·128

Tabelle 2a.

Eisen in 1 norm. Natriumcitratpuffer. $k = 0{\cdot}058$.

Konzentration d. Citronensäure in Normalität	Eisenpotential (E_h) Schleifen	E_{H_2}	$E_{Fe\,\text{red.}}$
0·02	— 0·524	— 0·390	— 0·134
0·04	— 0·506	— 0·371	— 0·135
0·08	— 0·487	— 0·351	— 0·136
0·134	— 0·466	— 0·333	— 0·133
0·205	— 0·451	— 0·319	— 0·132
0·305	— 0·439	— 0·304	— 0·135
0·457	— 0·415	— 0·286	— 0·129
0·595	— 0·407	— 0·273	— 0·134
0·75	— 0·394	— 0·261	— 0·133

$E_{Fe\,\text{red.}}$ im Mittel: — 0·133

Tabelle 2b.

Eisen in 0·1 norm. Natriumcitratpuffer. $k = 0{\cdot}058$.

Konzentration d. Citronensäure in Normalität	Eisenpotential (E_h) Schleifen	E_{H_2}	$E_{Fe\,\text{red.}}$
0·0015	— 0·569	— 0·423	— 0·146
0·003	— 0·551	— 0·406	— 0·145
0·005	— 0·537	— 0·392	— 0·145
0·01	— 0·511	— 0·369	— 0·142
0·02	— 0·487	— 0·344	— 0·143
0·0335	— 0·461	— 0·320	— 0·141
0·051	— 0·441	— 0·297	— 0·144
0·076	— 0·411	— 0·273	— 0·138
0·114	— 0·389	— 0·249	— 0·140
0·149	— 0·377	— 0·233	— 0·144
0·187	— 0·365	— 0·218	— 0·147

$E_{Fe\,\text{red.}}$ im Mittel: — 0·143

Tabelle 3a.

Eisen in 1 norm. Kaliumoxalatpuffer. $k = 0{\cdot}092$.

Konzentration der Oxalsäure in Normalität	Eisenpotential (E_h)		E_{H_2}	$E_{Fe\text{ red.}}$
	Ruhe	Schleifen		
0·0025	— 0·569	— 0·601	— 0·361	— 0·031
0·00375	— 0·547	— 0·567	— 0·346	— 0·020
0·005	— 0·533	— 0·555	— 0·337	— 0·022
0·01	— 0·501	— 0·515	— 0·319	— 0·011
0·025	— 0·467	— 0·491	— 0·294	— 0·026
0·05	— 0·437	— 0·453	— 0·275	— 0·018
0·1	— 0·431	— 0·443	— 0·260	— 0·032
0·15	— 0·411	— 0·419	— 0·246	— 0·030

$E_{Fe\text{ red.}}$ im Mittel: — 0·023
$E_{Fe\text{ red.}}$ graphisch: — 0·020

Tabelle 3b.

Eisen in 0·1 norm. Kaliumoxalatpuffer. $k = 0{\cdot}11$.

Konzentration der Oxalsäure in Normalität	Eisenpotential (E_h)		E_{H_2}	$E_{Fe\text{ red.}}$
	Ruhe	Schleifen		
0·0008	—	— 0·643	— 0·348	0·020
0·0014	— 0·567	— 0·609	— 0·327	0·011
0·002	— 0·555	— 0·563	— 0·315	0·035
0·004	—	— 0·521	— 0·294	0·037
0·008	— 0·481	— 0·497	— 0·286	0·047
0·014	— 0·425	— 0·449	— 0·259	0·044
0·02	— 0·413	— 0·427	— 0·245	0·038
0·04	— 0·391	— 0·403	— 0·221	0·017

$E_{Fe\text{ red.}}$ im Mittel: 0·031

Bei einer Versuchsreihe (Tabelle 1b) wurde der Flüssigkeit ausserdem viel KCl zugesetzt, um das Diffussionspotential möglichst zu verkleinern. Es mag bemerkt werden, dass das „reduzierte" Eisenpotential $E_{Fe\text{ red.}}$ diffussionspotentialfrei ist, da es nur die Differenz zwischen zwei in derselben Lösung gemessenen Potentialen darstellt.

Lösungen, die keine organischen Anionen enthalten, hier Sulfate und Chloride, die mit verschiedenen Mengen entsprechender Säure versetzt sind, geben wie Fig. 2 zeigt, viel unedlere Eisenpotentiale, die ebenfalls geradlinige Funktionen von dem Wasserstoffpotential sind. Da diese Lösungen (mit Ausnahme von $Na_2SO_4 + H_2SO_4$) keine Pufferlösungen sind, so sind die Versuchsfehler hier grösser. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Kurven einander decken können.

$MgSO_4$ und $ZnSO_4$ geben identische Resultate. Mit Ausnahme von $NaCl+HCl$ ist k sehr nahe $=0{\cdot}058$. Es sind folgende Lösungen untersucht: $Na_2SO_4+H_2SO_4$ (Tabelle 4a und 4b); $ZnSO_4+H_2SO_4$ (Tabelle 5); $MgSO_4+H_2SO_4$ (Tabelle 6); $NaCl+HCl$ (Tabelle 7) und $FeSO_4+H_2SO_4$ (Tabelle 8).

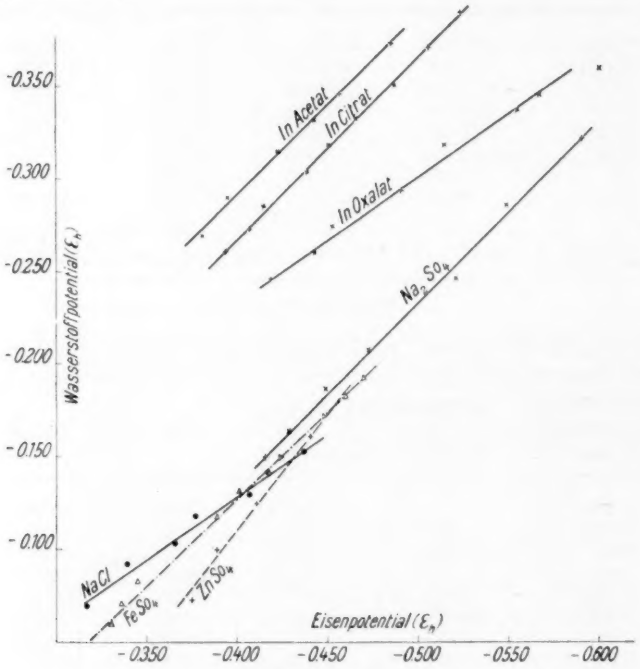

Fig. 2.

Tabelle 4a. Eisen in 0·5 norm. Natriumsulfat. $k=0{\cdot}058$.

Konzentration d. Schwefelsäure in Normalität	Eisenpotential (E_h) Schleifen	E_{H_2}	$E_{Fe\text{ red.}}$
—	−0·591	−0·323	−0·268
—	−0·549	−0·287	−0·262
—	−0·521	−0·247	−0·274
0·0026	−0·473	−0·208	−0·265
0·0044	−0·449	−0·187	−0·262
0·0068	−0·443	−0·176	−0·267
0·0102	−0·429	−0·164	−0·265
0·0162	−0·416	−0·150	−0·266

$E_{Fe\text{ red.}}$ im Mittel: −0·266

Tabelle 4b. Eisen in 0·1 norm. Natriumsulfat. $k = 0{\cdot}058$.

Konzentration d. Schwefelsäure in Normalität	Eisenpotential (E_h) Schleifen	E_{H_2}	$E_{Fe\,\text{red.}}$
—	— 0·493	— 0·215	— 0·278
0·0026	— 0·463	— 0·184	— 0·279
0·0044	— 0·454	— 0·169	— 0·285
0·0068	— 0·437	— 0·157	— 0·280
0·0102	— 0·424	— 0·143	— 0·281
0·0162	— 0·413	— 0·134	— 0·279
0·0246	— 0·407	— 0·123	— 0·284
—	— 0·367	— 0·093	— 0·274
—	— 0·367	— 0·075	—
—	— 0·367	— 0·064	—

$E_{Fe\,\text{red.}}$ im Mittel: — 0·280

Tabelle 5. Eisen in 0·5 norm. Zinksulfat. $k = 0{\cdot}058$.

Konzentration d. Schwefelsäure in Normalität	Eisenpotential (E_h) Schleifen	E_{H_2}	$E_{Fe\,\text{red.}}$
0·0026	— 0·455	— 0·182	— 0·273
0·0044	— 0·449	— 0·171	— 0·278
0·0068	— 0·441	— 0·161	— 0·280
0·0102	— 0·433	— 0·150	— 0·283
0·0162	— 0·413	— 0·137	— 0·276
0·0246	— 0·411	— 0·125	— 0·286
—	— 0·389	— 0·100	— 0·289
—	— 0·381	— 0·087	—
—	— 0·375	— 0·073	—

$E_{Fe\,\text{red.}}$ im Mittel: — 0·281

Tabelle 6. Eisen in 0·5 norm. Magnesiumsulfat. $k = 0{\cdot}058$.

Konzentration d. Schwefelsäure in Normalität	Eisenpotential (E_h) Schleifen	E_{H_2}	$E_{Fe\,\text{red.}}$
0·0026	— 0·455	— 0·185	— 0·270
0·0044	— 0·443	— 0·171	— 0·272
0·0068	— 0·439	— 0·160	— 0·279
0·0102	— 0·427	— 0·150	— 0·277
0·0162	— 0·417	— 0·139	— 0·278
0·0246	— 0·413	— 0·128	— 0·285
—	— 0·389	— 0·099	— 0·290
—	— 0·383	— 0·085	—

$E_{Fe\,\text{red.}}$ im Mittel: — 0·279

Tabelle 7. Eisen in 0·5 norm. Natriumchlorid. $k = 0{\cdot}084$.

Konzentration des HCl in Normalität	Eisenpotential (E_h) Schleifen	E_{H_2}	$E_{Fe\,\text{red.}}$
0·0026	— 0·437	— 0·153	— 0·215
0·0044	— 0·411	— 0·140	— 0·208
0·0068	— 0·407	— 0·130	— 0·218
0·0102	— 0·377	— 0·118	— 0·206
0·0162	— 0·365	— 0·104	— 0·214
0·0246	— 0·339	— 0·092	— 0·205
—	— 0·317	— 0·070	— 0·215
—	— 0·315	— 0·060	—
—	— 0·317	— 0·052	—
		$E_{Fe\,\text{red.}}$ im Mittel:	— 0·211

Tabelle 8. Eisen in 0·5 norm. Ferrosulfat. $k = 0{\cdot}058$.

Konzentration d. Schwefelsäure in Normalität	Eisenpotential (E_h) Schleifen	E_{H_2}	$E_{Fe\,\text{red.}}$
0·002	— 0·470	— 0·193	— 0·277
0·0033	— 0·460	— 0·183	— 0·277
0·0047	— 0·448	— 0·172	— 0·276
0·0073	— 0·434	— 0·159	— 0·275
0·01	— 0·424	— 0·150	— 0·274
0·014	— 0·417	— 0·142	— 0·275
0·02	— 0·401	— 0·132	— 0·269
0·033	— 0·389	— 0·118	— 0·271
—	— 0·345	— 0·083	— 0·262
—	— 0·336	— 0·071	— 0·265
—	— 0·330	— 0·060	— 0·270
—	— 0·326	— 0·050	— 0·276
		$E_{Fe\,\text{red.}}$ im Mittel:	— 0·272

Aus Tabelle 4b und Tabelle 7 geht hervor, dass das Eisenpotential zuletzt, bei genügendem Säuregehalt, konstant wird. Es hängt von der Zusammensetzung der Lösung ab, bei welchem p_H die Konstanz eintritt. Sie ist bisher nur in diesen zwei Fällen sicher beobachtet, wahrscheinlich weil p_H nicht genügend klein gemacht worden ist.

Eisenpotential und Ferroionenkonzentration.

Wie Tabelle 4a und 8 und Fig. 2 zeigen, fallen die Messungen in Natriumsulfat und Ferrosulfat bei demselben p_H sehr nahe zusammen. Der Unterschied ist viel zu klein, um im Sinne der Formel von NERNST die grosse Differenz in Ferrogehalt der Lösungen (die Na_2SO_4-Lösung ist auch nach dem Versuch fast eisenfrei) zu erklären.

Um die Abhängigkeit des Schleifpotentials vom Ferrogehalt weiter zu untersuchen, wurde mit starken Acetatpufferlösungen (1 norm. *NaAc*, 1 norm. *HAc*) gearbeitet und gefunden, dass das Schleifpotential und innerhalb 24 Stunden auch das Ruhepotential durch Zusatz von 0·1 Äquiv. $FeSO_4$ (in Stickstoff umkristallisiert) nicht verändert wurde.

FÖRSTER[1]) hat versucht, die Reversibilität seiner Eisenelektroden in bezug auf Ferroionen dadurch zu zeigen, dass er das Potential erst in 1 norm., nachher in 0·1 norm. $FeSO_4$-Lösungen mass. Der Unterschied, 18 bis 20 Millivolt lag in der von der NERNSTschen Formel geforderten Richtung und ist mit dem theoretischen Wert, 29 Millivolt, einigermassen vergleichbar. Dieses Verfahren[2]) ist hier nicht statthaft. Wir haben gesehen, dass das Eisenpotential p_H-empfindlich ist. Das Ferrosulfat ist kein Neutralsalz, es reagiert wegen Hydrolyse sauer. Beim zehnfachen Verdünnen nimmt zwar die Hydrolyse zu, aber nicht in demselben Grade, und die Lösung wird weniger sauer. Die Negativierung des Potentials bei der Verdünnung kann also ebensogut ein Wasserstoffioneneffekt sein. Die Versuche dürfen nur so ausgeführt werden, dass keine in Betracht kommende Änderung von p_H eintritt.

Über die Hydrolyse von Ferrosulfat ist wenig bekannt. KRAUSE[3]) hat für 1 norm. Lösung $p_H = 3{\cdot}5$ gefunden. Versuche mit Wasserstoffelektroden können fehlerhaft sein, erstens weil Reduktions-Oxydationspotentiale auftreten können, zweitens weil viele andere Metallsalze[4]) unsichere (z. B. $ZnSO_4$) oder ganz unmögliche Werte (z. B. $PbCl_2$) geben. Messungen mit Chinhydron sind nicht statthaft.

Um die Versuche von FÖRSTER näher beurteilen zu können, habe ich versucht, die Hydrolyse zu bestimmen. Es wurde mit Wasserstoffelektroden gearbeitet. Ersetzt man nach dem Versuch den Wasserstoff durch reinen Stickstoff, so geht das Potential nach positiveren Werten. Es ist dadurch wahrscheinlich, dass Reduktions-Oxydationspotentiale das Wasserstoffpotential nicht beeinflussen; das konnte auch in folgender Weise gezeigt werden. Es wurden starke Acetatpufferlösungen (1 norm. *NaAc*, 1 norm. *HAc*) mit Wasserstoffelektroden gemessen und nachher 0·1 Äquiv. Ferrosulfat zugesetzt. Das Potential wurde dadurch nur 0·003 Volt edler, eine Änderung, die auf eine Verkleinerung von p_H zurückzuführen ist.

[1]) FÖRSTER, Abh. Dtsch. Bunsen-Ges., Nr. 2, S. 9 bis 10. [2]) Vgl. z. B. auch LABENDZINSKI und ABEGG, Z. Elektrochem. **10**, 78. 1904. [3]) KRAUSE, Z. anorg. Ch. **174**, 148. 1928. [4]) Versuche und Literaturzitate bei CUPR und VIKTORIN, Z. anorg. Ch. **198**, 363. 1931.

Gefunden wurde, gemessen gegen 1 norm. Kalomelelektrode, für zwei Präparate I und II (I ist Ferrosulfat „Kahlbaum zur Analyse", II dasselbe unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und Elektrolyteisendraht [Heraeus] in Stickstoffstrom umkrystallisiert):

I. 1 norm. $E_c = -0{\cdot}470$; $p_H = 3{\cdot}2$; $0{\cdot}1$ norm. $E_c = -0{\cdot}517$; $p_H = 4{\cdot}0$.
II. 1 norm. $E_c = -0{\cdot}515$; $p_H = 4{\cdot}0$; $0{\cdot}1$ norm. $E_c = -0{\cdot}562$; $p_H = 4{\cdot}8$.

Ruhepotential des Eisens.

Um den Einfluss von Ferroionen auf das Potential weiter zu verfolgen, wurden Carbonyleisenelektroden in luftfreien Pufferlösungen unter Durchleitung von gereinigtem N_2 oder H_2 gemessen, gewöhnlich mehrere Tage lang[1]), bis die Potentiale allem Anschein nach sich nicht mehr änderten. Dann wurde durch eine besondere Einrichtung etwa $0{\cdot}15$ Äquiv. festes, durch den Gasstrom möglichst luftfreies Ferrosulfat (in einigen Versuchen zuerst $0{\cdot}15$ Äquiv. Zinksulfat) zugesetzt und die Potentialeinstellung wieder geraume Zeit abgewartet. Wie die Tabelle 9 zeigt, ist in Acetatpuffer die Änderung durch Ferrosulfat maximal $0{\cdot}009$, durchschnittlich $0{\cdot}006$ Volt. Zinksulfat ruft dieselbe Änderung hervor. In Natriumsulfatpuffer hat die Differenz umgekehrtes Vorzeichen. Die Elektroden sind durch das Ferrosulfat sogar etwas unedler geworden. Nehmen wir an, dass der Ferrogehalt der „eisenfreien" Pufferlösung etwa 10^{-5} ist, so haben wir nach Zusatz von Ferrosulfat ein *Fe*-Gehalt von etwa $0{\cdot}1$ Äquiv. unter der Voraussetzung, dass die Ferrosalze normal dissoziiert sind. Das würde einer Potentialänderung von theoretisch $4 \cdot 0{\cdot}029 = 0{\cdot}116$ Volt entsprechen.

Nun wurden diese Versuche mit kompaktem Eisen ausgeführt. Wie Förster (loc. cit.) gefunden hat, geben Elektroden von porösem Eisen in Ferrosulfat etwas unedlere Werte als weiches Eisen. Das kann bedeuten, dass seine Elektroden aktiver als das kompakte Metall waren, aber auch, dass das poröse Eisen, wegen seiner grösseren Oberfläche, schneller mit dem Wasserstoffionen reagiert hat, so dass die Lösung weniger sauer und dadurch das Potential negativer geworden ist.

Ich habe auch viele Messungen mit Elektroden aus porösem Eisen gemacht, die durch Reduktion von Eisenpulver „Kahlbaum" in

[1]) Vgl. Randall und Frandsen (J. Am. chem. Soc. **54**, 40. 1932), die Eisenelektroden, ohne grössere Änderungen des Potentials zu bekommen, sehr lange Zeit verfolgt haben.

Tabelle 9.

I. E_hFe in Puffer	II. E_hFe + 0·15 norm. $ZnSO_4$	III. E_hFe + 0·15 norm. $FeSO_4$	I bis III bzw. II bis III
Acetatlösungen: 1 norm. $NaAc$, 1 norm. HAc, $p_H = 4{\cdot}7$.			
— 0·404	—	— 0·395	0·009
— 0·404	—	— 0·399	0·005
— 0·408	—	— 0·400	0·008
— 0·413	—	— 0·405	0·008[1]
— 0·414	— 0·392	— 0·386	0·006[1]
— 0·408	— 0·398	— 0·395	0·003
— 0·413	— 0·401	— 0·394	0·007
Sulfatlösung: 0·5 norm. Na_2SO_4, 0·0054 H_2SO_4, p_H etwa 3.			
— 0·419	—	— 0·428	— 0·009
— 0·415	—	— 0·429	— 0·004
— 0·435	—	— 0·436	— 0·001[2]
— 0·435	—	— 0·440	— 0·005[2]

Wasserstoff hergestellt waren, und die ohne Luftzutritt in Pufferlösungen übergeführt wurden. Da dieses Eisen unter Wasserstoffentwicklung mit den Lösungen reagiert, hat man trotz Rührung mit N_2 und H_2 keine sichere Kenntnis von der Wasserstoffionenkonzentration an der Pulveroberfläche, und die Versuche sind als unsicher zu betrachten. Bei Zusatz von Ferrosulfat zu den Pufferlösungen ist in keinem Fall innerhalb einiger Stunden irgendein nenneswerter Einfluss beobachtet worden.

Die Messungen von Richards und Richards (loc. cit.) haben für poröse Eisenelektroden in mit Schwefelsäure versetztem Ferrosulfat Werte gegeben, die mit meinen Schleifpotentialen in saurer Natriumsulfatlösung ziemlich gut übereinstimmen. Obgleich Ruhe- und Schleifpotential nicht identisch sind (die blosse Bewegung einer Elektrode ruft ja manchmal kleine Änderungen hervor[3])), so ist die Differenz doch mit der Annahme vereinbar, dass Richards und meine Elektroden sich in demselben Zustande befunden haben. Zu besserer Übersicht habe ich in Fig. 3 einige von Richards in 0·3 norm. Ferrosulfat gemachte Messungen als × eingetragen. Die ausgezogene Linie ist durch die in 0·1 norm. Natriumsulfat und in 0·5 norm. Ferrosulfat (identische Werte) gefundenen Schleifpotentiale gezogen. Zum Vergleiche mit den Messungen von MacAulay und White (loc. cit.) habe

[1]) Elektrode amalgamiert. [2]) Elektrolyteisen [Kahlbaum]. [3]) Procopiu, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 322. 1931.

ich aus ihrer Kurvenzeichnung einige Werte geschätzt und umgerechnet. Diese Kurve für 0·2 norm. $KCl + xHCl$ ist punktiert eingetragen.

Das Eisen scheint also gewissermassen passiv zu sein.

Da man gewöhnlich mit dem Begriff Passivität eine Vorstellung von einem sehr positiven Potential verknüpft, aber das untersuchte Eisen verhältnismässig unedel ist, jedenfalls viel unedler als es in „wirklich passivem" Zustande (z. B. nach Behandlung mit Salpetersäure) sein kann, möchte ich lieber, um Verwechslung vorzubeugen, die Elektroden als inaktiv bezeichnen. Sie sind inaktiv in dem Sinne, dass sie gegen Ferroionen nicht konzentrationsrichtig ansprechen.

Fig. 3.

Inaktives Zink.

Amalgamiertes Zink stellt bekanntlich eine reversible Zinkelektrode dar. Zum Vergleich mit dem Eisen will ich hier erwähnen, dass man auch das Zink in einem inaktiven Zustande beobachten kann. Einige vorläufige Messungen zeigen folgendes. Untersucht man polierte sehr reine Zinkstäbe in Acetatpufferlösungen, so sind die Potentiale lediglich eine Funktion von p_H. Zusatz von Zinksulfat hat gar keinen Effekt. Amalgamiertes Zink gibt aber in allen Acetatlösungen immer ein überraschend konstantes Potential[1]), das einige Zentivolt unedler als das des reinen Zinks ist, und das Potential springt bei dem Zusatz

[1]) Richards und Dunham jr. (J. Am. chem. Soc. **44**, 678. 1922) haben für grössere Säuremengen bei amalgamiertem Zink eine kleine p_H-Abhängigkeit gefunden, die hauptsächlich als Änderung in dem Diffusionspotential erklärt wird.

von Zinksulfat momentan sehr stark nach edleren Werten hin. Diese Potentialänderung ist für 0·07 Äquiv. Zinksulfat maximal 0·087 Volt, was theoretisch einer Änderung der Zinkionenkonzentration von drei Zehnerpotenzen entsprechen sollte.

Eine nähere Untersuchung über die Antimonelektrode hat mir gezeigt, dass wir sehr wahrscheinlich auch hier mit einem inaktiven metallischen Zustande zu tun haben. Die Elektrode spricht offenbar auf *Sb*-Ionen nicht an. Ich habe auch einige andere Metalle in dem Schleifapparate untersucht. Darüber soll später berichtet werden.

Zusammenfassung.

Die angeführten Messungen dürften zeigen, dass das Potential des Eisens in wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur eine Funktion von der Konzentration der Wasserstoffionen und der Anionen ist. Dagegen ist kein sicherer Anschein gefunden, dass Ferroionen oder andere Metallionen innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden irgendeinen Einfluss haben. Es ist demnach fraglich, ob man bis jetzt durch EMK-Messungen an Eisenelektroden in Eisensalzlösungen das Normalpotential des Eisens beobachtet hat. Jedenfalls muss die Konzentration der anwesenden potentialbestimmenden Ionen in Rechnung gesetzt werden, um das Normalpotential des in der Kette stattfindenden Vorganges auszudrücken. Die von der Nernstschen Formel verlangte Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration der entsprechenden Metallionen dürfte bei gewöhnlichem Eisen (unter den fraglichen Bedingungen wenigstens) versagen.

Förster hat betont, dass der Vorgang $Fe \rightarrow Fe'' + 2\ominus$ und ebenfalls der umgekehrte Verlauf sehr träge verläuft. Wahrscheinlich verlaufen die Vorgänge so träge, dass man sie bei Zimmertemperatur nicht verfolgen kann, weil gleichzeitig andere Prozesse, auf die die Elektrode anspricht, schneller verlaufen und dadurch potentialbestimmend werden.

Ich will keinen Versuch machen, diese Vorgänge zu erklären, sondern nur folgende Möglichkeiten hervorheben.

Die Wirkung der Wasserstoffionen z. B. könnte durch Bildung von *Fe-H*-Legierungen gedeutet werden. Aus früheren Untersuchungen wissen wir, dass Eisen den Wasserstoff gewissermassen elektromotorisch wirksam machen kann. In Wasserstoff reduziertes Eisen oder eine kathodisch polarisierte Eisenelektrode zeigt gegenüber „gewöhnlichem" Eisen sehr negative Potentiale, die mit der Zeit positiver

werden. Ein einseitig kathodisch polarisiertes Eisenblech ist wasserstoffdurchlässig, und der Wasserstoff kann durch Potentialmessungen an der Rückseite nachgewiesen werden[1]). Das Potential einer Eisenelektrode in einer Pufferlösung würde demnach von aufgenommenem atomarem Wasserstoff bedingt sein, der sich in der Eisenoberfläche im Zustand einer gesättigten *Fe-H*-Lösung befindet. Der Wasserstoff käme von der Reaktion des Eisens mit den Wasserstoffionen. Diese Reaktion wie die Oberflächensättigung müsste so schnell verlaufen, dass auch beim Abschleifen der Elektrode unter schneller Rotation die Zeit einer Umdrehung genug wäre, um Gleichgewicht zu erhalten. Wenn eine Sättigung der Oberfläche nicht erreicht wäre, würde eine starke Abhängigkeit des Potentials von der Rotationsgeschwindigkeit zu erwarten sein. Diese Hypothese kann aber die Anionenwirkung nicht erklären.

Nun kann man auch sagen: wenn die Zeit einer Umdrehung genügt, um das Eisen mit Wasserstoff zu beladen, so kann auch während dieser Zeit statt dessen eine Oxydbedeckung entstanden sein, indem das Eisen unter Oxydbildung das Wasser zersetzt hat. Das Eisen könnte trotz des Schleifens eine Oxydelektrode sein. Da sämtliche Versuche in sauren Lösungen gemacht sind, muss das hypothetische Oxyd die Eigenschaft haben, in mässig starken Säuren und in Gegenwart von stark komplexbildenden Stoffen unlöslich zu sein; aber man sollte erwarten, dass bei genügend kleinem p_H eine Wasserstoffionenkonzentration erreichbar sei, wo das Oxyd als feste Phase nicht existenzfähig ist. In der Tat sind einige Fälle gefunden worden (Tabelle 4b und 7), wo das Eisenpotential mit steigender $[H^{\cdot}]$ schliesslich konstant wird. Das muss aber sicher auf andere Weise gedeutet werden.

Bei einer wirklichen Oxydelektrode, z. B. $Ag \mid Ag_2O_{\text{fest}}$, Elektrolyt, wirkt das Oxyd nur als ein Regulator der Metallionenkonzentration. Setzt man Überschuss von *Ag*-Ionen hinzu, so wird das Potential nur von deren Konzentration bestimmt, und das Oxyd ist wirkungslos. Da das Eisenpotential bei Schleifen oder Ruhe von Ferrosulfat nicht beeinflusst wird, kann hier eine Oxydelektrode im obigen Sinne nicht vorliegen.

Der Oxydbelegung müssten beim Eisen ganz besondere Eigenschaften zugeschrieben werden. Es kann ein „zweidimensionales"

[1]) Gerhard C. Schmidt und Th. Lücke, Z. Physik 8, 152. 1922.

Oxyd sein im Sinn von TAMMANN[1]) und EVANS[2]), eine Theorie, die mit den Anschauungen von LANGMUIR über das Wesen der Adsorption übereinstimmt. Die Oberflächenvalenzen des Eisens sollen demnach durch Sauerstoff (partiell) neutralisiert sein. Der elektrolytische Lösungsdruck des Eisens muss dadurch vermindert oder ganz aufgehoben sein. Ist diese Sauerstoffbeladung eine inverse Funktion der Wasserstoffionenkonzentration, und kann man annehmen, dass der Sauerstoff mit anderen negativen Radikalen (z. B. Acetat, Oxalat) durch Platzwechsel im reversiblen Gleichgewicht steht, so hätte man eine Erklärung für die beobachteten Effekte.

Nach dieser Annahme würden wir zum Teil wenigstens mit Adsorptionspotentialen zu tun haben, und die Potentiale des Eisens und anderer inaktiver Metalle sollten dieselbe Entstehungsgeschichte haben wie die Potentiale bei Glas-, Graphit-[3]), Quarz-[4]) und Paraffinelektroden[5]).

[1]) TAMMANN, Z. anorg. Ch. **107**, 104. 1919. [2]) EVANS, Trans. Farad. Soc. 18, 1. 1922. [3]) BÉLA v. LENGYEL, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 371. 1931. [4]) BÉLA v. LENGYEL, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 425. 1931; **159**, 145, 393. 1932. [5]) LARK-HOROVITZ und FERGUSON, Physic. Rev. (2) **37**, 101. 1931. Chem. Ztrblt. **1932**, I, 498.

Lund, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Der Einfluss der Korngrösse von Stoffen auf deren Schmelztemperatur.

Von

N. Schoorl.

(Eingegangen am 10. 4. 32.)

Die Existenz der Erscheinung von PAWLOW, nämlich die Schmelzpunktserniedrigung von feinsten Stäubchen gewisser Substanzen, wird tatsächlich bestätigt. Dieselbe wird aber anders als von PAWLOW gedeutet, nämlich durch zweierlei Ursachen. Erstens kann die Berührung mit einer entglasten Glaswand die Erniedrigung verursachen. Zweitens können gelegentlich Verunreinigungen der Substanz, die sich von ihrer Oberfläche ablösen, die Erscheinung hervorrufen.

Vor längerer Zeit (1909 bis 1910) wurde seitens PAWLOW[1]) die Aufmerksamkeit auf die Erscheinung gelenkt, dass von verschiedenen Stoffen kleine Teilchen bei niedrigerer Temperatur schmelzen als grössere Kristalle. Er beschreibt unter anderem folgenden einfachen Versuch: Wird die Versuchssubstanz auf die Innenwand eines Glasrohres zerstäubt, so zeigen die feinsten Teilchen an der Glaswand einen tieferen Schmelzpunkt als die übrige Substanz. So z. B. beim Salol um 7°, beim Antipyrin um 5° und beim Phenacetin um 4°. Er erklärt diese Erscheinung thermodynamisch dadurch, dass die Differenz in Oberflächenenergie zwischen der festen und der geschmolzenen Substanz sich ändert mit der spezifischen Oberfläche der festen Substanz. Beim Salol stellte er fest, dass bei hundertfacher Vergrösserung der spezifischen Oberfläche der Schmelzpunkt um 2·8° erniedrigt wird.

F. MEISSNER[2]) bestritt die Richtigkeit der genannten Beobachtung PAWLOWS; derselbe bewies auf thermodynamischer Grundlage, dass das Gebiet, in welchem der Einfluss der Korngrösse auf den Schmelzpunkt sich beobachten lassen müsste, bei weit geringeren Dimensionen liegt als diejenigen, welche in PAWLOWS Versuchen eine Rolle spielen.

Ich bin nunmehr der Meinung, dass zwar die Beobachtungen PAWLOWS an sich richtig sein können, dass dieselben aber anders zu deuten sind. Er arbeitete nämlich unter anderem mit dem feinen Kristallpulver der untersuchten Substanzen in einem Glasrohr (siehe

---

[1]) PAWLOW, Z. physikal. Ch. **65**, 1 bis 35, 545 bis 548. 1909. **68**, 316 bis 322. 1910. **74**, 562 bis 566. 1910. [2]) F. MEISSNER, Z. anorg. Ch. **110**, 169 bis 186. 1920.

oben) bzw. auf einem Objektglas, und stellte die Erniedrigung der Schmelztemperatur unter dem Mikroskop fest.

Bringt man eine geringe Menge einer zerpulverten kristallinischen Substanz in ein sogenanntes kapillares Schmelzrohr aus gewöhnlichem Glas und ermittelt durch Erwärmen in einem Flüssigkeitsbad bei langsam ansteigender Temperatur den Schmelzpunkt, so lässt sich häufig die von PAWLOW beschriebene Erscheinung beobachten, falls man mittels einer starken Lupe oder eines schwach vergrössernden Mikroskops das Schmelzen der feinsten Teilchen beobachtet, welche sich an der Wand des Röhrchens festgesetzt haben. Man sieht dann, dass diese Teilchen um einige Grade tiefer schmelzen als die grösseren Kristalle, welche nicht unmittelbar oder nicht so innig mit der Glaswand in Berührung sind.

In dieser Weise vorgehend, habe ich am Veronal (Diäthylbarbitursäure), Luminal (Phenyläthylbarbitursäure), Antipyrin und Pyramidon (Dimethylamidoantipyrin) Unterschiede in der Schmelztemperatur bis 10° beobachtet.

Anfangs glaubte ich, dass die für die feinsten Teilchen beobachtete niedrigste Schmelztemperatur die richtige wäre, und dass die grösseren Teilchen zu hoch schmolzen infolge ungenügenden Kontakts mit der Glaswand. Hiergegen spricht indes, dass der niedrigere Schmelzpunkt der feinsten Teilchen nicht übereinstimmt mit dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt der betreffenden Substanz, und dass der Schmelzpunkt der gröberen Teilchen viel mehr demjenigen entspricht, den man erhält, falls man die Schmelztemperatur mit dem Thermometer in der Schmelze ermittelt.

Ich habe nun gefunden, dass, falls man Schmelzröhrchen aus Jenaer Glas verwendet, welches zuvor durch Spülen mit Wasser gereinigt wurde, sich bei obengenannten Stoffen irgendein Unterschied zwischen den Schmelzpunkten der feinen Teilchen an der Wand und den gröberen Teilchen gar nicht beobachten lässt. Auch erstgenannte zeigen dann den wahren Schmelzpunkt, und zwar äusserst scharf, falls man den Vorgang mit bewaffnetem Auge beobachtet, was bei genauen Schmelzpunktsbestimmungen einen grossen Vorteil bietet. Die Annahme liegt somit auf der Hand, dass bei älteren, etwas entglasten Schmelzpunktsröhrchen (wie dieselben bei den ersten Versuchen zur Verwendung kamen), die Entglasungsprodukte (Alkalicarbonate) des Glases durch Berührung mit den daran haftenden feinsten Kriställchen eine Schmelzpunktserniedrigung erzeugen.

Dem entsprach folgende Beobachtung an sehr reinem (mehrmals aus Alkohol kristallisiertem) Mannit. In einem älteren entglasten Röhrchen liess sich bereits bei 150° mittels eines schwach vergrössernden Mikroskops beobachten, dass die feinsten Kriställchen sich als kleine Tropfen an der Glaswand absetzten. Bei 160° hatten sich viele Tropfen gebildet und bei 165° wurde der Endschmelzpunkt beobachtet. Als sodann ein neues Schmelzröhrchen aus demselben, aber vorher gereinigtem Glas verwendet wurde, ergab sich die Schmelztemperatur sämtlicher Kriställchen scharf zu 165°.

Ferner stellte sich heraus, dass noch ein zweiter Umstand bei der von Pawlow beschriebenen Erscheinung eine Rolle spielt. An einem Handelsprodukt von Benzoin zeigten in einem neuen Schmelzröhrchen, das vorher gereinigt war, die feinen Teilchen einen Anfangsschmelzpunkt von 120°, während der Endschmelzpunkt der gröberen Kristalle sich zu 130·5° ergab.

Nachdem dieses Präparat durch dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt war, war die genannte Differenz zwischen den Schmelzpunkten verschwunden: sowohl die feinen Kristalle an der Glaswand wie die grösseren schmolzen bei 129·5° bis 133·5°. Hier wurde die Pawlowsche Erscheinung also wahrscheinlich hervorgerufen durch die in dem Handelspräparat vorhandene Verunreinigung, wobei die verunreinigende, den Schmelzpunkt erniedrigende Substanz an der Oberfläche der Kristalle in Form eingetrockneter Mutterlauge vorhanden war, sich zunächst in feinen Stäubchen davon ablöst und dann, auf die Glaswand geklebt, den tieferen Schmelzpunkt hervorruft.

Utrecht, Pharmazeutisches Laboratorium der Reichs-Universität.
März 1932.

Untersuchungen an tiefschmelzenden Salzen.

VII. Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung von Mischungen geschmolzener Pikrate.

Von

P. Walden und E. J. Birr.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 4. 32.)

Es wird gezeigt, dass die mitgeteilten Daten für die Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung der Mischungen geschmolzener Pikrate sich für die Salze der quaternären Ammoniumbasen additiv aus den entsprechenden Daten der Komponenten berechnen lassen. Für die Pikrate der Amine wird (mit Hilfe des Produktes aus Leitfähigkeit und innerer Reibung und den Abweichungen der einzeln gemessenen Grössen von den additiv berechneten) die prozentuale Änderung des Dissoziationsgrades in den Mischungen bestimmt. Da dem Dissoziationsrückgang eine Verminderung der inneren Reibung parallel läuft, so kann die Assoziation der Salze der primären und sekundären Amine als eine Solvatation der Kationen durch die undissoziierten Moleküle aufgefasst werden.

Wir haben in unseren vorangehenden Untersuchungen an tiefschmelzenden Salzen gezeigt, dass die geschmolzenen alkylierten Ammoniumpikrate je nach ihrem Alkylierungsgrad alle möglichen Abstufungen der Stärke eines binären Elektrolyten umfassen. Die Salze der quaternären Ammoniumbasen entsprechen den starken, vollständig dissoziierten binären Salzen in den Lösungen, während die Pikrate der nicht vollständig substituierten Amine die schwachen und mittelstarken Salze verkörpern. Durch Variation der Molekulargrösse und des Substitutionsgrades des Ammoniumions ist es möglich alle Abstufungen zwischen den starken, vollständig dissoziierten und den gering dissoziierten schwachen Salzen im Schmelzfluss zu erhalten.

Nachdem wir so den Zusammenhang der Konstitution der Salze mit den von uns gemessenen Grössen wie der Leitfähigkeit, der inneren Reibung, der Dichte und der Oberflächenspannung herausgearbeitet und dadurch den molekularen Zustand der reinen geschmolzenen Salze weitgehend geklärt haben, ist das Ziel der vorliegenden Experimentalarbeit, die gegenseitige Beeinflussung der geschmolzenen Pikrate in den Mischungen festzustellen. Es ist damit die Möglichkeit sowohl einer Prüfung wie auch einer Vertiefung der von uns vertretenen Anschauungen über den molekularen Zustand

der geschmolzenen Ammoniumsalze gegeben. Die Aufgabe erfordert die Untersuchung möglichst zahlreicher Kombinationen zwischen den einzelnen Salztypen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und verschiedenen Temperaturen. Wir wählten zu diesem Zweck die weiter unten aufgeführten sechs Salzpaare so aus, dass wir damit die wesentlichsten Vertreter der zwischen den Salzen gleichen und verschiedenen Molekularzustandes möglichen Kombinationen erfassten.

I. Experimenteller Teil.

Die Messungen der Dichte, Leitfähigkeit und inneren Reibung der Mischungen geschmolzener Salze wurden nach den gleichen Verfahren und mit den gleichen Apparaturen ausgeführt, wie wir sie bei den Untersuchungen der reinen geschmolzenen Salze verwandten, so dass wir auf die ausführliche Beschreibung in den betreffenden Arbeiten[1]) verweisen können.

Die Mischungen wurden in folgender Weise bereitet. Die nach dem entsprechenden Mischungsverhältnis abgewogenen Substanzmengen wurden in einem kleinen Glaskölbchen, das gegen die Atmosphäre durch ein Phosphorpentoxydrohr abgeschlossen war, in dem früher beschriebenen Paraffinthermostaten zusammengeschmolzen. Die Schmelze wurde längere Zeit mit der Hand geschüttelt und im geschmolzenen Zustand in das Dilatometer, Leitfähigkeitsgefäss oder Viscosimeter eingefüllt. Durch mehrere Versuche stellten wir fest, dass dieses Verfahren genügt, um homogene Schmelzen und dementsprechend reproduzierbare Messungen zu erhalten. Die zu den Versuchen und Messungen benutzten Salze waren sorgfältigst gereinigt und getrocknet.

Als Mischungsverhältnisse wählten wir für jedes Salzpaar die Molenbrüche 0·25:0·75, 0·5:0·5 und 0·75:0·25. Als Messtemperaturen wurden 75°, 100°, 125° und 150° C gewählt, doch war eine Unterkühlung der Schmelze bis 75° nicht in allen Fällen zu erreichen.

Für die Auswahl der einzelnen zu den Messungen benutzten Salze war neben den oben skizzierten Bedingungen der möglichst niedrige Schmelzpunkt und die vorhandene Menge des Salzes ausschlaggebend. Die einzelnen Vertreter der vier Substitutionsgrade kombinierten wir zu nachfolgenden sechs Salzpaaren, an denen wir die Messungen vornahmen:

[1]) Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Ch. **130**, 495. 1927. **131**, 1, 21, 30. 1927 und die beiden vorstehenden Arbeiten V und VI.

1. *n*-Heptylammoniumpikrat und Diäthylammoniumpikrat,
2. Diäthylammoniumpikrat und Tri-*n*-propylammoniumpikrat,
3. *n*-Heptylammoniumpikrat und Tetra-*n*-propylammoniumpikrat,
4. Diäthylammoniumpikrat und Tetra-*n*-propylammoniumpikrat,
5. Tri-*n*-propylammoniumpikrat und Tetra-*n*-propylammoniumpikrat,
6. Tetra-*n*-propylammoniumpikrat und Tetra-iso-amylammoniumpikrat;

weiterhin geben wir die Messergebnisse von Mischungen von:

7. Tetra-iso-amylammoniumpikrat und Pikrinsäure und
8. Diäthylammoniumpikrat und Pikrinsäure.

In den nachfolgenden Tabellen 1 bis 22 haben wir die Messresultate zusammengestellt. Die Messungen an je einem Salzpaar sind in je drei Tabellen zusammengefasst, die den drei verschiedenen Molenbrüchen entsprechen. Am Kopf der Tabelle ist das mittlere, aus dem Mischungsverhältnis sich ergebende Molekulargewicht angegeben, $\overline{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$. Ferner sind tabelliert unter $t°$ die Temperaturen in Celsiusgrad, φ die spezifischen Volumen, $\varkappa$ die spezifischen Leitfähigkeiten, λ die Äquivalentleitfähigkeiten $= \varkappa(x_1 M_1 + x_2 M_2) = \varkappa \overline{M}$, η die Viscositäten der Gemische und unter $\lambda \cdot \eta$ die Produkte aus Äquivalentleitfähigkeit und innerer Reibung $= \varkappa \cdot \eta \overline{M}$.

n-Heptylammoniumpikrat und Diäthylammoniumpikrat

$x_1(C_7H_{15}NH_3Pi) + x_2((C_2H_5)_2NH_2Pi)$.

Tabellen 1, 2 und 3.

Tabelle 1. $x_1 = 0{\cdot}25$. $x_2 = 0{\cdot}75$. $\overline{M} = 312{\cdot}67$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
75	0·7610	0·001065	0·2534	1·675	0·423
100	0·7719	0·002840	0·6855	0·5314	0·365
125	0·7828	0·005787	1·417	0·2368	0·336
150	0·7937	0·01018	2·520	0·1256	0·317

Tabelle 2. $x_1 = x_2 = 0{\cdot}50$. $\overline{M} = 323{\cdot}17$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
75	0·7745	0·0004728	0·1183	2·921	0·346
100	0·7852	0·001609	0·4083	0·7803	0·318
125	0·7960	0·003590	0·9237	0·3319	0·306
150	0·8069	0·006960	1·814	0·1629	0·295

Tabelle 3. $x_1 = 0{\cdot}75$. $x_2 = 0{\cdot}25$. $M = 333{\cdot}69$.

t°	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
100	0·7980	0·0008956	0·2384	1·261	0·301
125	0·8095	0·002302	0·6218	0·4609	0·287
150	0·8210	0·004507	1·234	0·2279	0·282

Diäthylammoniumpikrat und Tri-*n*-propylammoniumpikrat $x_1((C_2H_5)_2NH_2Pi) + x_2((C_3H_7)_3NHPi)$.

Tabellen 4, 5 und 6.

Tabelle 4. $x_1 = 0{\cdot}25$. $x_2 = 0{\cdot}75$. $M = 354{\cdot}71$.

t°	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
100	0·8228	0·001592	0·4643	0·3569	0·167
125	0·8368	0·003294	0·9774	0·1625	0·159
150	0·8496	0·006053	1·824	0·08644	0·158

Tabelle 5. $x_1 = x_2 = 0{\cdot}5$. $M = 337{\cdot}19$.

t°	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
100	0·8072	0·002420	0·6589	0·3800	0·250
125	0·8183	0·004755	1·312	0·1780	0·234
150	0·8294	0·008358	2·337	0·09419	0·220

Tabelle 6. $x_1 = 0{\cdot}75$. $x_2 = 0{\cdot}25$. $M = 319{\cdot}67$.

t°	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
75	0·7746	0·001357	0·3396	—	—
100	0·7862	0·003021	0·7670	0·4395	0·337
125	0·7980	0·005980	1·545	0·2048	0·316
150	0·8095	0·01110	2·900	0·09922	0·288

n-Heptylammoniumpikrat und Tetra-*n*-propylammoniumpikrat $x_1(n\text{-}C_7H_{15}NH_3Pi) + x_2((n\text{-}C_3H_7)_4NPi)$.

Tabellen 7, 8 und 9.

Tabelle 7. $x_1 = 0{\cdot}25$. $x_2 = 0{\cdot}75$. $M = 396{\cdot}76$.

t°	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
100	0·8447	0·002317	0·7766	0·5820	0·452
125	0·8567	0·005174	1·759	0·2283	0·402
150	0·8684	0·009692	3·339	0·1147	0·383

Tabelle 8. $x_1 = x_2 = 0{\cdot}50$. $M = 379{\cdot}24$.

t°	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
100	0·8401	0·001400	0·4458	0·7954	0·355
125	0·8514	0·003296	1·064	0·2984	0·318
150	0·8628	0·006413	2·098	0·1431	0·300

Tabelle 9. $x_1 = 0{\cdot}75$. $x_2 = 0{\cdot}25$. $\overline{M} = 361{\cdot}72$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
100	0·8254	0·0008017	0·2393	1·208	0·289
125	0·8370	0·001998	0·6049	0·4530	0·274
150	0·8484	0·004170	1·279	0·2101	0·270

Diäthylammoniumpikrat und Tetra-*n*-propylammoniumpikrat $x_1((C_2H_5)_2NH_2Pi) + x_2((C_3H_7)_4NPi)$.

Tabellen 10, 11 und 12.

Tabelle 10. $x_1 = 0{\cdot}25$. $x_2 = 0{\cdot}75$. $\overline{M} = 386{\cdot}25$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
100	0·4818	0·003479	1·110	0·3895	0·433
125	0·8546	0·007197	2·328	0·1759	0·409
150	0·8670	0·01279	4·196	0·09279	0·389

Tabelle 11. $x_1 = x_2 = 0{\cdot}50$. $\overline{M} = 358{\cdot}21$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
75	0·8081	0·001137	0·3291	1·572	0·517
100	0·8202	0·003102	0·9114	0·4387	0·400
125	0·8322	0·006631	1·976	0·1890	0·374
150	0·8442	0·01173	3·558	0·09835	0·350

Tabelle 12. $x_1 = 0{\cdot}75$. $x_2 = 0{\cdot}25$. $\overline{M} = 330{\cdot}19$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
75	0·7825	0·001418	0·3663	1·339	0·490
100	0·7939	0·003634	0·9523	0·4149	0·395
125	0·8054	0·007078	1·882	0·1874	0·352
150	0·8166	0·01221	3·291	0·1023	0·337

Tri-*n*-propylammoniumpikrat und Tetra-*n*-propylammoniumpikrat $x_1((C_3H_7)_3NHPi) + x_2((n\text{-}C_3H_7)_4NPi)$.

Tabellen 13, 14 und 15.

Tabelle 13. $x_1 = 0{\cdot}25$. $x_2 = 0{\cdot}75$. $\overline{M} = 403{\cdot}76$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\eta \cdot \eta$
100	0·8553	0·004244	1·158	0·3602	0·417
125	0·8676	0·006972	2·428	0·1576	0·383
150	0·8796	0·01176	4·344	0·08456	0·368

Tabelle 14. $x_1 = x_2 = 0{\cdot}50$. $\overline{M} = 393{\cdot}25$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
75	0·8397	0·000909	0·3009	—	—
100	0·8529	0·002655	0·8902	0·3461	0·308
125	0·8665	0·005618	1·914	0·1573	0·300
150	0·8799	0·009811	3·394	0·08383	0·283

Tabelle 15. $x_1 = 0{\cdot}75$. $x_2 = 0{\cdot}25$. $\overline{M} = 382{\cdot}73$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
100	0·8504	0·001857	0·6042	0·3215	0·194
125	0·8630	0·003884	1·282	0·1483	0·190
150	0·8754	0·006982	2·373	0·07921	0·188

Tetra-*n*-propylammoniumpikrat und Tetra-iso-amylammoniumpikrat $x_1((C_3H_7)_4NPi) + x_2((\text{iso-}C_5H_{11})_4NPi)$.

Tabellen 16, 17 und 18.

Tabelle 16. $x_1 = 0{\cdot}25$. $x_2 = 0{\cdot}75$. $\overline{M} = 498{\cdot}37$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
75	0·9189	0·0005401	0·2474	—	—
100	0·9324	0·001677	0·7794	0·6723	0·524
125	0·9469	0·003740	1·765	0·2759	0·487
150	0·9605	0·007249	3·470	0·1345	0·467

Tabelle 17. $x_1 = x_2 = 0{\cdot}5$. $\overline{M} = 470{\cdot}33$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
100	0·9107	0·002150	0·9208	0·5646	0·520
125	0·9243	0·004742	2·062	0·2347	0·484
150	0·9378	0·008760	3·864	0·1195	0·462

Tabelle 18. $x_1 = 0{\cdot}75$. $x_2 = 0{\cdot}25$. $\overline{M} = 442{\cdot}30$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
100	0·8872	0·002138	1·114	0·4597	0·512
125	0·8999	0·006152	2·448	0·1959	0·480
150	0·9126	0·01145	4·461	0·1022	0·456

Tetra-iso-amylammoniumpikrat und Pikrinsäure $x_1((\text{iso-}C_5H_{11})_4NPi) + x_2HPi$.

Tabellen 19 und 20.

Tabelle 19. $x_1 = x_2 = 0{\cdot}5$. $\overline{M} = 377{\cdot}72$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
75	0·8320	0·0004566	0·1435	2·293	0·329
100	0·8450	0·001599	0·5101	0·5907	0·301
125	0·8588	0·003418	1·109	0·2373	0·263

Tabelle 20. $x_1 = 0{\cdot}75$. $x_2 = 0{\cdot}25$. $\overline{M} = 453{\cdot}05$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda \cdot \eta$
75	0·8932	0·0004311	0·1745	2·902	0·506
100	0·9059	0·001432	0·5879	0·7321	0·430
125	0·9183	0·003250	1·352	0·2963	0·401

Diäthylammoniumpikrat und Pikrinsäure
$x_1((C_2H_5)_2NH_2Pi)+x_2HPi)$.

Tabellen 21 und 22.

Tabelle 21. $x_1=x_2=0{\cdot}5$. $\overline{M}=265{\cdot}60$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda\cdot\eta$
75	0·6811	0·0009931	0·1797	—	—
100	0·6912	0·002694	0·4946	0·3900	0·193
125	0·7013	0·005328	0·9922	0·1795	0·179

Tabelle 22. $x_1=0{\cdot}75$. $x_2=0{\cdot}25$. $\overline{M}=283{\cdot}87$.

$t°$	φ	$\varkappa$	λ	η	$\lambda\cdot\eta$
75	0·7134	0·001304	0·2640	1·379	0·364
100	0·7343	0·003528	0·7252	0·4366	0·317
125	0·7353	0·006950	1·451	0·2020	0·293

II. Theoretischer Teil.

Im nachfolgenden theoretischen Teil wollen wir zuerst den Zusammenhang der Dichte, Leitfähigkeit und Viscosität der Mischungen geschmolzener Salze mit den Dichten bzw. Leitfähigkeiten bzw. Viscositäten der reinen Salze untersuchen, um dann durch die so gewonnenen Beziehungen Schlüsse auf den Molekularzustand der Schmelzen machen zu können.

1. Das Molekularvolumen der Mischungen geschmolzener Pikrate als Funktion der Molvolumen der einzelnen Komponenten.

Bezeichnen wir mit x_1 den in der betreffenden Mischung vorhandenen Molenbruch des Salzes 1 mit dem Molekulargewicht M_1 und dem spezifischen Volumen φ_1 und mit dem Index 2 die entsprechenden Eigenschaften des Stoffes 2, so müssten, unter der Voraussetzung, dass das Molekularvolumen der Mischung eine additive Eigenschaft ist, sich die Molekularvolumina der Mischungen vorausberechnen lassen nach dem Ansatz:

$$M_{(\text{Mischung})}=x_1\cdot\varphi_1\cdot M_1+x_2\cdot\varphi_2\cdot M_2.$$

Wir haben weiter unten die so erhaltenen Werte für das Molvolumen der Mischung mit den experimentell gefundenen für die verschiedenen Molenbrüche bei 150° zusammengestellt.

Wir sehen aus Tabelle 23, dass im allgemeinen die aus den Volumen der Komponenten berechneten Molvolumen der Mischungen grösser sind als die gefundenen, d. h. bei den Mischungen tritt im allgemeinen eine Volumenkontraktion gegenüber den reinen

Tabelle 23. Molvolumen der Mischungen[1]).

Salze		$x = 0{\cdot}25$	$x = 0{\cdot}50$	$x = 0{\cdot}75$
$x = C_7H_{15}NH_3\text{-}Pi$	gef.	248·2	260·7	273·9
$1 - x = (C_2H_5)_2NH_2\text{-}Pi$	ber.	247·4	260·6	273·7
	Δ (gef. — ber.)	+ 0·8	+ 0·1	+ 0·2
$x = (C_2H_5)_2NH_2\text{-}Pi$	gef.	301·4	279·7	258·8
$1 - x = (C_3H_7)_3NH\text{-}Pi$.	ber.	303·7	280·5	257·4
	Δ	— 2·3	— 0·8	+ 1·4
$x = C_7H_{15}NH_3\text{-}Pi$	gef.	347·8	327·1	306·8
$1 - x = (C_3H_7)_4N\text{-}Pi$.	ber.	350·1	329·0	307·9
	Δ	— 2·3	— 1·9	— 1·1
$x = (C_2H_5)_2NH_2\text{-}Pi$	gef.	334·9	302·4	269·7
$1 - x = (C_3H_7)_4N\text{-}Pi$.	ber.	336·9	302·7	268·4
	Δ	— 2·0	— 0·3	+ 1·3
$x = (C_3H_7)_3NH\text{-}Pi$.	gef.	355·2	346·0	335·1
$1 - x = (C_3H_7)_4N\text{-}Pi$.	ber.	360·0	349·0	337·9
	Δ	— 4·8	— 3·0	— 2·8
$x = (C_3H_7)_4N\text{-}Pi$.	gef.	478·7	441·1	403·6
$1 - x = (C_5H_{11})_4N\text{-}Pi$	ber.	482·7	445·5	408·3
	Δ	— 4·0	— 4·4	— 4·7

Stoffen ein. Die Grösse der Kontraktion beträgt maximal 1·3 %, sie sinkt in der Mehrzahl der Fälle mit der Konzentrationsabnahme des grösseren Moleküls. Sie ist wohl anzusehen als eine engere Lagerungsmöglichkeit der verschieden grossen Moleküle in den Mischungen gegenüber den gleichgrossen in den Schmelzen der reinen Komponenten. Diese Erscheinung wird jedoch von Effekten überlagert werden können, die durch eventuelle Dissoziationsverschiebungen in den Mischungen hervorgerufen werden, da ja wie KLEMM[2]) für anorganische Salze und wir[3]) für geschmolzene Pikrate zeigen konnten, die Molekülschmelzen ein vergleichsweise grösseres Volumen haben als die Ionenschmelzen.

Keine Kontraktion des Volumens zeigt die Mischung Heptyl-/Diäthylammoniumpikrat, jedoch ist hier die Ausdehnung sehr gering.

[1]) Die Daten für die reinen geschmolzenen Salze sind für diese und die folgenden Tabellen den früher erschienenen Mitteilungen I bis VI dieser Untersuchungsreihe entnommen. [2]) KLEMM, Z. anorg. Ch. **152**, 295. 1926. [3]) Vgl. die Mitteilungen I, IV und V dieser Reihe.

Eine stärkere Dilatation zeigen die Mischungen Diäthyl-/Tripropylammoniumpikrat und Diäthyl-/Tetrapropylammoniumpikrat bei 75 Molproz. Diäthylammoniumpikrat. Wir werden auf diese Erscheinungen noch weiter unten zurückkommen.

2. Die Viscosität der Mischungen als Funktion der Viscositäten der reinen Komponenten.

Von den beiden weiteren Grössen, Leitfähigkeit und innere Reibung, wollen wir zuerst die innere Reibung untersuchen, da wir nur in jenen Schmelzen die Leitfähigkeit als additive Eigenschaft erwarten dürfen, in denen auch die Viscosität der Mischung sich angenähert aus den inneren Reibungen der reinen Komponenten berechnen lässt. Doch tritt uns hier eine Schwierigkeit entgegen, da weder das Gesetz, nach dem die Viscosität einer Mischung sich als Funktion der Viscositäten der Komponenten und ihrer Konzentrationen darstellen lässt, noch überhaupt eine Theorie der Viscosität reiner Flüssigkeiten bis heute vorliegt. Eine Anwendung der empirischen Formel von MacLeod[1]), die wohl als beste heute anerkannt ist, verspricht auch keine Ergebnisse, da wir für jede Salzmischung die Viscositäten bei nur drei verschiedenen Konzentrationen bestimmt haben und davon allein zwei verwenden müssten, um die Konstanten der MacLeodschen Formel zu berechnen.

Wir begnügen uns daher mit der einfachsten Annahme, dass die Viscosität der Mischung eine rein additive Eigenschaft sei und wollen die Viscositäten der Pikratmischungen nach der Gleichung

$$\eta_{(\text{Mischung})} = \eta_1 \cdot x + (1 - x) \cdot \eta_2$$

berechnen, worin η_1 und η_2 die Viscositäten der betreffenden reinen Salze und x und $1-x$ ihre Molenbrüche sind. Eine sehr genaue Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Viscositäten ist nach dieser Berechnung nicht zu erwarten, da wir ja dabei die oben berechneten Volumenveränderungen der Mischungen nicht berücksichtigen. Die so erhaltenen Resultate haben wir in Tabelle 24 zusammengestellt.

Die Differenzen der berechneten und beobachteten Viscositäten in der obigen Tabelle zeigen, dass für einzelne Salzpaare die zur Berechnung der Viscosität benutzte additive Formel mit sehr befriedigender Übereinstimmung die gemessenen Werte wiedergibt. Dies gilt

[1]) MacLeod, Trans. Farad. Soc. **19**, 17. 1923.

Tabelle 24. Viscosität η der Mischungen.

Salze		$x = 0{\cdot}25$	$x = 0{\cdot}50$	$x = 0{\cdot}75$
$x = C_7H_{15}NH_3\text{-}Pi$	gef.	0·1256	0·1629	0·2279
$1-x = (C_2H_5)_2NH_2\text{-}Pi$	ber.	0·1621	0·2073	0·2524
Δ (gef. — ber)		− 0·0365	− 0·0444	− 0·0245
$x = (C_2H_5)_2NH_2\text{-}Pi$	gef.	0·08644	0·09419	0·09922
$1-x = (C_3H_7)_3NH\text{-}Pi$	ber.	0·08621	0·09648	0·10674
Δ		+ 0·00023	− 0·00229	− 0·00752
$x = C_7H_{15}NH_3\text{-}Pi$	gef.	0·1174	0·1431	0·2101
$1-x = (C_3H_7)_4N\text{-}Pi$	ber.	0·1379	0·1923	0·2449
Δ		− 0·0250	− 0·0492	− 0·0348
$x = (C_2H_5)_2NH_2\text{-}Pi$	gef.	0·09279	0·09835	0·1023
$1-x = (C_3H_7)_4N\text{-}Pi$	ber.	0·09462	0·10209	0·1095
Δ		− 0·00183	− 0·00374	− 0·0072
$x = (C_3H_7)_3NH\text{-}Pi$	gef.	0·08456	0·08383	0·07921
$1-x = (C_3H_7)_4N\text{-}Pi$	ber.	0·08436	0·08157	0·07875
Δ		+ 0·00020	+ 0·00226	+ 0·00046
$x = (C_3H_7)_4N\text{-}Pi$	gef.	0·1345	0·1195	0·1022
$1-x = (C_5H_{11})_4N\text{-}Pi$	ber.	0·1355	0·1194	0·1032
Δ		− 0·0010	+ 0·0001	− 0·0010

vor allem für die Mischung der beiden tetraalkylierten Salze (Abweichung kleiner als 1%) und auch für das Mischungspaar Tri-/Tetrapropylammoniumpikrat (Abweichung etwa 2%). Bei diesem letzten Salzpaar tritt eine Vergrösserung der gemessenen gegenüber der berechneten Viscosität ein, während alle anderen Salzpaare eine Erniedrigung zeigen, wie man sie auch sonst bei Mischungen von Flüssigkeiten beobachtet, deren Viscosität man nach der obigen Mischungsformel berechnet[1]). Eine Aussage über die Effekte, die diese Erniedrigung hervorrufen, ist natürlich nur qualitativ möglich. Eine Abweichung der berechneten von der gemessenen Viscosität kann durch mehrere Ursachen bedingt sein:

1. Änderung der Teilchengrösse. Dissoziation von Molekülaggregaten in Moleküle und von Molekülen in Ionen würde gleichbedeutend mit einer Abnahme der Viscosität sein. Der umgekehrte Vorgang würde eine Zunahme ergeben.

[1]) Vgl. Hatschek, Viscosität der Flüssigkeiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1929. S. 130 ff.

2. Änderung des elektrischen Feldes. Zunahme der Dissoziation würde eine Verstärkung des elektrischen Feldes und eine Vergrößerung der inneren Reibung bedeuten und umgekehrt.

3. Änderung der Dichte. Einer Abnahme der Dichte würde eine Abnahme der Viscosität entsprechen und umgekehrt.

Wir hatten schon früher gezeigt, dass man das Verhalten der tri- und tetraalkylierten Salze am besten mit Gleichgewichten zwischen Ionen und einfachen Molekülen erklären kann, während man bei den mono- und dialkylierten Salzen ein komplizierteres Gleichgewicht zwischen Ionen, Molekülen und Molekülaggregaten annehmen muss. Von diesem Standpunkt aus ist wohl auch das Verhalten der Mischungen zu erklären. Im Falle der Ionen/Molekülschmelzen erhalten wir angenäherte Gültigkeit der Mischungsformel. In allen übrigen Fällen treten starke Abweichungen (bis 30%), und zwar Verminderung der inneren Reibung gegenüber der nach der Mischungsformel berechneten, auf. Dies würde im Sinne unserer Auffassung auf eine Aufspaltung der Molekülaggregate in den Schmelzen hindeuten. Wir werden auf diese Effekte bei Besprechung des Molekularzustands der Mischungen noch näher eingehen.

3. Die Leitfähigkeit der Mischung als Funktion der Leitfähigkeiten der reinen Komponenten.

Die obigen Betrachtungen ermöglichen es uns, auf den Zusammenhang der Leitfähigkeit der Mischung der Pikrate mit den Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten näher einzugehen. Unter der Voraussetzung, dass keine Änderung der Dissoziation der einzelnen Salze bei ihrer Mischung eintritt, sollte es möglich sein, die molekulare Leitfähigkeit der Mischung durch die lineare Mischungsformel darzustellen:

$$\lambda_{\text{Mischung}} = \lambda_1 \cdot x + \lambda_2 (1 - x).$$

Da jedoch die obigen Rechnungen über die innere Reibung zeigen, dass die Viscosität bei einzelnen Salzmischungen keine rein additive Grösse ist, so müssen wir bei der Berechnung der Leitfähigkeit der Mischung die Änderung der Viscosität berücksichtigen und erhalten dann unter der Voraussetzung der angenäherten Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes:

$$\lambda_{\text{Mischung}} = \lambda_1 \cdot \frac{\eta_1}{\eta_{\text{Mischung}}} \cdot x + \lambda_2 \cdot \frac{\eta_2}{\eta_{\text{Mischung}}} (1 - x).$$

Für $t = 150°$ haben wir zum Vergleich die berechneten und gemessenen molekularen Leitfähigkeitswerte in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25. Leitfähigkeit λ der Mischungen.

Salze		$x = 0{\cdot}25$	$x = 0{\cdot}50$	$x = 0{\cdot}75$
$x = C_7H_{15}NH_3$-*Pi*	gef.	2·520	1·814	1·234
$1-x = (C_2H_5)_2NH_2$-*Pi*	ber.	2·941	1·952	1·268
$\Delta = (\lambda_{gef.} - \lambda_{ber.})$		− 0·421	− 0·138	− 0·034
$x = (C_2H_5)_2NH_2$-*Pi*	gef.	1·824	2·337	2·900
$1-x = (C_3H_7)_3NH$-*Pi*	ber.	2·530	2·587	3·167
	Δ	− 0·706	− 0·250	− 0·267
$x = C_7H_{15}NH_3$-*Pi*	gef.	3·339	2·089	1·279
$1-x = (C_3H_7)_4N$-*Pi*	ber.	3·517	2·478	1·455
	Δ	− 0·178	− 0·389	− 0·176
$x = (C_2H_5)_2NH_2$-*Pi*	gef.	4·196	3·558	3·291
$1-x = (C_3H_7)_4N$-*Pi*	ber.	4·691	4·254	3·926
	Δ	− 0·495	− 0·696	− 0·635
$x = (C_3H_7)_3NH$-*Pi*	gef.	4·344	3·394	2·373
$1-x = (C_3H_7)_4N$-*Pi*	ber.	4·314	3·310	2·400
	Δ	+ 0·030	+ 0·084	− 0·027
$x = (C_3H_7)_4N$-*Pi*	gef.	3·470	3·864	4·461
$1-x = (C_5H_{11})_4N$-*Pi*	ber.	3·462	3·858	4·468
	Δ	+ 0·008	+ 0·006	− 0·007

Im Falle der quartären Pikrate stimmen die berechneten und gemessenen Molarleitfähigkeiten auf $2\,^0/_{00}$ überein, d. h. innerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Bestimmung des λ-Wertes, die im ungünstigen Falle $\pm 4\,^0/_{00}$ ausmachen können. Gute Übereinstimmung ist ferner bei dem Salzpaar Tri-/Tetrapropylammoniumpikrat. Hier betragen die Abweichungen maximal 2·5 %. Sie werden hier im Gegensatz zu allen anderen Salzen positiv, es findet also eine Erhöhung der Leitfähigkeit statt. In allen übrigen Fällen betragen die Abweichungen bis zu 40 % des gefundenen Wertes. Es kann sich also hier nur um eine Änderung des molekularen Zustands der Salze in den Gemischen gegenüber dem Zustand in den reinen Schmelzen handeln.

4. Über den molekularen Zustaud von geschmolzenen Pikraten in ihren Mischungen.

Nachdem wir bis jetzt jede von uns in den Mischungen gemessene Grösse (Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung) allein als Funktion der entsprechenden Grössen der reinen Salzschmelzen dargestellt

und die Abweichungen von den von uns als ideal angenommenen Mischungsformeln herausgearbeitet haben, wollen wir nun alle drei Grössen zusammen in ihrer Abhängigkeit von den reinen Schmelzen diskutieren. Als besonders geeignet, Aussagen über den Molekularzustand der Mischungen der Pikrate zu machen, erscheint das Produkt aus der molaren Leitfähigkeit und der inneren Reibung ($\lambda \cdot \eta$), weil in ihm die drei von uns bis jetzt einzeln besprochenen Faktoren sämtlich eingeschlossen sind. An Hand dieses Produktes und der einzelnen Grössen entwerfen wir nun im folgenden ein Bild des Molekularzustands der Mischungen und der in ihnen vorgehenden Veränderungen. Wir wollen zunächst die gefundenen $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischungen unter Berücksichtigung des Molenbruchs aus den Produkten $\lambda \cdot \eta$ der reinen Salzschmelzen darzustellen versuchen:

$$\lambda \cdot \eta_{(\text{Mischung})} = \lambda_1 \cdot \eta_1 x + \lambda_2 \cdot \eta_2 (1 - x).$$

a) Gemisch der tetraalkylierten Ammoniumpikrate.

Bei dem Vergleich der gefundenen $\lambda \cdot \eta$-Werte mit den nach der obigen Gleichung aus den einzelnen Salzen berechneten erhalten wir folgendes Bild.

Tabelle 26. $\lambda \cdot \eta$ von $(C_3H_7)_4NPi + (C_5H_{11})_4NPi$. $t = 150°$.

$(C_3H_7)_4NPi$	$x =$	1	0·75	0·50	0·25	0
$(C_5H_{11})_4NPi$	$1 - x =$	0	0·25	0·50	0·75	1
	gef.	0·452	0·457	0·461	0·466	0·471
	ber.	0·452	0·456	0·462	0·467	4·471

Ebenso wie wir weiter oben Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung einzeln additiv aus den entsprechenden Daten der reinen Salze zusammensetzen konnten, gelingt es hier innerhalb der Fehlergrenzen das gemessene Produkt $\lambda \cdot \eta$ durch die obige Gleichung darzustellen. Eine gegenseitige Beeinflussung der Salze, die wir schon früher als vollkommen dissoziiert angesehen hatten, findet also nicht statt, eine Veränderung der totalen Dissoziation der beiden Salze in der Mischung ist nicht eingetreten. Für die niedrigeren Temperaturen, die wir untersucht haben, ergibt sich das gleiche Bild,

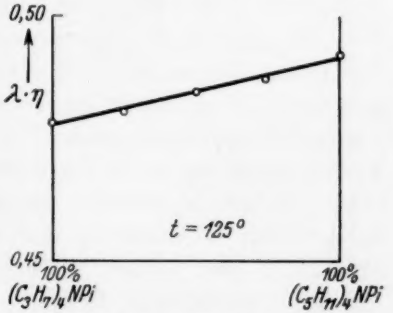

Fig. 1. $\lambda \cdot \eta$ von Tetrapropyl-/Tetraamylammoniumpikrat bei 125°.

wie aus Fig. 1 hervorgeht, in der wir die gemessenen Daten für 125° dargestellt haben. Die für die Mischungen gemessenen $\lambda \cdot \eta$-Werte liegen auf der Geraden, die die $\lambda \cdot \eta$ der reinen Salze verbindet.

b) Gemisch tri-/tetraalkyliertes Ammoniumpikrat.

Tabelle 27. $\lambda \cdot \eta$ von $(C_3H_7)_3NHPi + (C_3H_7)_4NPi$.

$(C_3H_7)_3NHPi$ $x =$ / $(C_3H_7)_4NPi$ $1-x =$	1 / 0	0·75 / 0·25	0·50 / 0·50	0·25 / 0·75	0 / 1
		$t = 125°$.			
gef.	0·0927	0·190	0·300	0·383	0·478
ber.	0·0927	0·189	0·285	0·382	0·478
Δ (gef. − ber.)		+ 0·001	+ 0·015	+ 0·001	
		$t = 150°$.			
gef.	0·1028	0·188	0·283	0·368	0·452
ber.	0·1028	0·190	0·278	0·365	0·452
Δ (gef. − ber.)		− 0·002	+ 0·005	+ 0·003	

Wie wir früher zeigen konnten, handelt es sich bei den trialkylierten Salzen um sehr schwache Salze, die sich aber von den mono- und dialkylierten Ammoniumpikraten durch das Fehlen von Assoziationsprodukten im Schmelzfluss unterscheiden[1]). Das Produkt $\lambda \cdot \eta$ der Mischung des vollständig dissoziierten Tetrasalzes mit dem zu etwa 20 % dissoziiertem Trisalz deckt sich in erster Annäherung mit dem berechneten, doch liegt eine geringe Abweichung in dem Sinne vor, dass das gemessene Produkt grösser ist als das berechnete. Wir hatten schon weiter oben auf das eigentümliche Verhalten der inneren Reibung in dieser Mischung hingewiesen, es ist der einzige Fall, in dem die gemessenen Viscositäten grösser sind als die additiv berechneten. Ebenso waren die Leitfähigkeiten grösser, als sie nach den gemessenen Viscositäten zu erwarten waren (Tabelle 25). Das letztere würde auf eine Zunahme der Dissoziation hindeuten, wobei, wenn wir das Tetrasalz zu 100 % dissoziiert ansehen, nur das Trisalz in Frage käme. Jedoch ist mit der Zunahme der Dissoziation und der damit verbundenen Verstärkung des elektrischen Feldes wohl kaum das Anwachsen der inneren Reibung zu erklären, vielmehr wäre eine Abnahme der inneren Reibung zu erwarten. Unsere Vorstellungen

[1]) Vgl. VI. Mitteilung dieser Reihe.

von dem Zustand der geschmolzenen Salze genügen nicht, um die vorhandenen, aber sehr geringen Abweichungen (maximal etwa 3·5%) von dem additiven Verhalten der Schmelze zu erklären. Vielleicht spielt auch die Änderung der Dichte in der Schmelze schwacher und starker Salze eine grössere Rolle, als man aus dem Verhalten der Mischung der beiden starken Salze entnehmen darf. Zusammenfassend ist aus den Daten der Schluss zu ziehen, dass in der Mischung tri-/tetraalkyliertes Ammoniumpikrat der Molekularzustand der beiden Salze in erster Annäherung nicht geändert wird. Die geringen Abweichungen von einem rein additiven Verhalten sind teils auf eine geringe Dissoziationszunahme des Trisalzes, teils auf Änderungen unbekannter Faktoren in der Mischung zurückzuführen.

c) Gemische eines starken tetraalkylierten Salzes mit einem schwachen mono- oder dialkylierten Salz.

Wir wollen zuerst das Beispiel Diäthyl-/Tetrapropylammoniumpikrat untersuchen.

Tabelle 28. $\lambda \cdot \eta$ von $(C_2H_5)_2NH_2Pi + (C_3H_7)_4NPi$.

$(C_2H_5)_2NH_2Pi$ $x=$	1	0·75	0·50	0·25	0
$(C_3H_7)_4NPi$ $1-x=$	0	0·25	0·50	0·75	1
		$t = 150°$.			
gef.	0·385	0·337	0·350	0·389	0·452
ber.	0·385	0·402	0·419	0·435	0·452
Δ (gef. — ber.)		— 0·065	— 0·069	— 0·046	
		$t = 125°$.			
gef.	0·417	0·352	0·374	0·409	0·478
ber.	0·417	0·432	0·448	0·463	0·478
Δ		— 0·080	— 0·074	— 0·054	
		$t = 100°$.			
gef.	0·468	0·395	0·400	0·433	0·516
ber.	0·468	0·480	0·492	0·504	0·516
Δ		— 0·085	— 0·092	— 0·071	

Unsere Salzschmelze stellt formal die Lösung zweier verschieden stark dissoziierten Elektrolyte mit einem gemeinsamen Anion dar. Es ist in diesem Falle nicht möglich, wie die Zusammenstellung der Tabelle 28 zeigt, die gefundenen $\lambda \cdot \eta$-Werte additiv aus den $\lambda \cdot \eta$-Werten

der einzelnen Salze zusammenzusetzen. Die gefundenen Werte bleiben stark hinter den berechneten zurück. Die Abweichungen betragen 10 bis 20%. Sie sind am einfachsten zu erklären durch Änderungen des molekularen Zustands der Salze bei der Mischung. Zur Bestimmung der Faktoren, die für das Absinken der gefundenen $\lambda \cdot \eta$-Werte massgebend sind, wollen wir parallel das Verhalten jeder einzelnen in diesem Produkt eingeschlossenen Grösse (Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung) allein betrachten.

Unter der Annahme der Unveränderlichkeit des Molekularzustands des tetraalkylierten Salzes in den Gemischen (vgl. die unter a) und b) aufgeführten Beispiele) würden die Abweichungen von der Additivität im wesentlichen auf das schwache, dialkylierte Salz zurückzuführen sein. Betrachten wir z. B. die Leitfähigkeiten bei 150° mit den Molenbrüchen x (Dipikrat)$= 0{\cdot}75$, $(1-x)$ (Tetrapikrat)$= 0{\cdot}25$. Wir fanden für die Mischung einen Leitfähigkeitswert $\lambda = 3{\cdot}291$, während wir bei Berücksichtigung der Änderung der inneren Reibung einen Wert von $3{\cdot}926$ erwarten mussten. Unter der obigen Annahme, dass das Tetrasalz seinen Zustand nicht ändert, können wir dann die Leitfähigkeit des Disalzes in der Mischung bestimmen:

$$\lambda_{\text{Di}} = \lambda_{\text{Mischung}} - \lambda_{\text{Tetra}} = 3{\cdot}291 - 0{\cdot}25 \cdot 5{\cdot}188 \cdot \frac{0{\cdot}08717}{0{\cdot}1023} = 2{\cdot}186,$$

gegenüber einem theoretischen Wert $\frac{x \cdot \lambda \cdot \eta_{}}{\eta_{\text{Gemisch}}} = 2{\cdot}821$. Aus diesen beiden Daten können wir das Verhältnis der Dissoziationsgrade des Disalzes in der Mischung und in der reinen Schmelze berechnen. Setzen wir den Dissoziationsgrad des Disalzes in der Mischung $= \alpha_{\text{gef}} = \frac{\lambda_{\text{gef}}}{\lambda_\infty}$, worin λ_{gef} den experimentell gefundenen Wert bei der inneren Reibung η darstellt und λ_∞ einen fiktiven Wert bei vollständiger Dissoziation des Disalzes[1]) bei der gleichen inneren Reibung η und $\alpha_{\text{theor}} = \frac{\lambda_{\text{theor}}}{\lambda_\infty}$ den theoretisch, d. h. in der reinen Schmelze des Disalzes zu erwartenden Dissoziationsgrad bei der gleichen Viscosität η, so erhalten wir

$$\frac{\alpha_{\text{gef}}}{\alpha_{\text{theor}}} = \frac{\lambda_{\text{gef}}}{\lambda_\infty} \cdot \frac{\lambda_\infty}{\lambda_{\text{theor}}} = \frac{\lambda_{\text{gef}}}{\lambda_{\text{theor}}}$$

[1]) λ_∞ etwa berechnet nach der Gleichung von WALDEN (Z. physikal. Ch. (A) **157**, 406ff. 1931):

$$\lambda_\infty = \frac{3{\cdot}17}{\eta \sqrt{M_{\text{Kat}}}} + \frac{0{\cdot}267}{\eta}.$$

oder für unser Beispiel $=\frac{2{\cdot}186}{2{\cdot}821}=0{\cdot}775$, d. h., die Dissoziation des Diäthylammoniumpikrats ist durch das Tetrapropylammoniumpikrat um 22·5% gegenüber der reinen Schmelze zurückgedrängt worden.

Bezeichnen wir mit den oberen Indices D, T und M das Disalz, das Tetrasalz und die Mischung und mit den unteren Indices g und t die experimentell gefundenen bzw. aus den reinen Salzschmelzen theoretisch abgeleiteten Werte, so erhalten wir bei den Molenbrüchen x bzw. $1-x$

$$\lambda_g^D = \lambda^M - \lambda_g^T$$

$$\lambda_g^D = \lambda^M - (1-x)\frac{\lambda^T \cdot \eta^T}{\eta^M} \text{ und } \lambda_t^D = \frac{x \cdot \lambda^D \cdot \eta^D}{\eta^M}.$$

Weiterhin ergibt dann

$$\frac{\lambda_g^D}{\lambda_t^D} = \frac{\lambda^M - (1-x)\frac{\lambda^T \cdot \eta^T}{\eta^M}}{x \cdot \frac{\lambda^D \cdot \eta^D}{\eta^M}} = \frac{\lambda^M \cdot \eta^M - (1-x) \cdot \lambda^T \cdot \eta^T}{x \cdot \lambda^D \cdot \eta^D},$$

oder für das Verhältnis

$$1 - \frac{\lambda_g^D}{\lambda_t^D} = \frac{x \cdot \lambda^D \cdot \eta^D + (1-x) \cdot \lambda^T \cdot \eta^T - \lambda^M \cdot \eta^M}{x \cdot \lambda^D \cdot \eta^D}$$

$$= \frac{(\lambda \cdot \eta)_{\text{theor}} - (\lambda \cdot \eta)_{\text{Mischung}}}{x \cdot \lambda^D \cdot \eta^D} = \frac{\Delta}{x \cdot \lambda^D \cdot \eta^D}.$$

Für unsere Mischung Diäthyl-/Tetrapropylammoniumpikrat haben wir die Werte für den Ausdruck $\frac{100\,\Delta}{x \cdot \lambda^D \cdot \eta^D}$, der also die prozentuale Abnahme des Dissoziationsgrades des schwächeren Disalzes in der Mischung darstellt, in Tabelle 29 zusammengestellt.

Tabelle 29. Prozentuale Dissoziationsabnahme des Diäthylammoniumpikrats.

Dipikrat $x=$	0·75	0·50	0·25
Tetrapikrat $1-x=$	0·25	0·50	0·75
$t=100°$	24	40	61
$t=125°$	26	36	52
$t=150°$	23	36	44

Wir sehen aus Tabelle 29, dass die grösste Abnahme der Dissoziation in den Schmelzen mit 75% Tetrapikrat stattfindet, d. h. bei Zusatz von geringen Mengen des schwachen Dipikrats zu der

Schmelze des vollständig dissoziierten Tetrapikrats wird die Dissoziation des Disalzes weitgehend zurückgedrängt. Mit fallender Konzentration des starken Salzes nimmt dann der prozentuale Dissoziationsrückgang des schwachen Salzes mehr und mehr ab. Der Temperatureinfluss zeigt sich hauptsächlich bei hohen Konzentrationen des starken Salzes. Mit steigender Temperatur nimmt der Dissoziationsrückgang ab.

Eine Bestätigung unserer oben dargelegten Anschauungen über die Dissoziationsabnahme sehen wir in dem Verhalten der Molekularvolumen der Mischungen. Wir hatten (Tabelle 23) für die Tetrapikrate eine Volumenkontraktion von 4 bis 4·7 cm^3 pro Mol in der Mischung ermittelt. Sehen wir dieses Verhalten als normal an, was auch durch das Salzpaar Tri-/Tetrapikrat bestätigt wird, für das wir nur sehr geringe Änderungen des Molekularzustands in der Mischung nachweisen konnten, so fällt für die Mischung Di-/Tetrapikrat die sehr geringe Volumenkontraktion auf, die sich sogar bei dem Molenbruch 0·75 für das Dipikrat in eine Volumenausdehnung von 1·3 cm^3 pro Mol verwandelt. Wir hatten schon früher auf den Zusammenhang zwischen Volumen und Dissoziation hingewiesen und an den von uns ausgeführten Messungen der Dichte der geschmolzenen Pikrate gezeigt[1]), dass die von KLEMM[2]) für anorganische Schmelzen dargelegte Gesetzmässigkeit, dass die Molekülschmelzen ein vergleichsweise grosses Volumen gegenüber den Ionenschmelzen haben, auch für die von uns untersuchten Pikrate zutrifft. Wir können also die Verminderung der Kontraktion bzw. das Anwachsen des Molekularvolumens deuten als eine Dissoziationsabnahme in der Schmelze, also eine Zunahme der undissoziierten Moleküle in der Mischung. Wir erhalten demnach das gleiche Bild über den molekularen Zustand der Mischung, wie wir es weiter oben an Hand des Produktes $\lambda \cdot \eta$ und der Leitfähigkeitswerte ableiten konnten.

Nun müssten wir andererseits bei der Zurückdrängung der Dissoziation und dem dadurch bedingten Anwachsen der mittleren Teilchengrösse eine Vermehrung der inneren Reibung gegenüber den reinen Schmelzen erwarten, da der entgegengesetzte Effekt der Verringerung der interionischen Kräfte durch die Dissoziationsabnahme kaum ins Gewicht fallen dürfte. Die in Tabelle 24 zusammengestellten Daten zeigen jedoch, dass die Viscosität der Mischung um etwa 7 %

[1]) Vgl. die V. Mitteilung dieser Reihe. [2]) KLEMM, Z. anorg. Ch. **152**, 295. 1926.

gegenüber der von uns angenommenen und durch das Verhalten der Tetrasalze in erster Annäherung als bestätigt anzusehenden Mischungsformel abnimmt. Es tritt also genau der entgegengesetzte Effekt ein, der wohl nur auf einer Verkleinerung der mittleren Teilchengrösse beruhen kann. Wir hatten in der vorangehenden Mitteilung VI dargelegt, dass neben dem Dissoziationsgrad auch die Assoziation in der Schmelze zur Deutung des Molekularzustands der verschieden substituierten Pikrate heranzuziehen ist. Die Tri- und Tetrapikrate zeigten keine Assoziation im Gegensatz zu den mono- und dialkylierten Salzen. Wir haben es also bei unserem Beispiel mit der Mischung eines starken, vollständig dissoziierten Tetrapikrats und eines nicht vollständig dissoziierten und gleichzeitig assoziierten Dipikrats zu tun. Die Abnahmen der Viscositäten gegenüber den von uns berechneten sind hiernach also als eine Aufspaltung dieser Assoziation aufzufassen. Wir werden weiter unten noch näher auf diese Änderung der Assoziation eingehen.

Das Gesamtbild der Zustandsänderungen in der Mischung Di-/Tetrapikrat ist also das folgendes:

Abnahme der Dissoziation des schwachen Dipikrats, und zwar am stärksten bei grossen Konzentrationen des Tetrapikrats und bei niederen Temperaturen. Parallel läuft eine Assoziationsabnahme des schwachen Salzes, auf die das Absinken der inneren Reibung hindeutet.

Als weiteres Beispiel einer ähnlichen Mischung eines starken und eines schwachen Salzes wollen wir das Salzpaar Heptylammoniumpikrat und Tetrapropylammoniumpikrat untersuchen. Das Verhalten des Produktes $\lambda \cdot \eta$ bei den Temperaturen 100°, 125° und 150° haben wir in den Fig. 2 bis 4 dargestellt. Das sich hier darbietende Bild hat grosse Ähnlichkeit mit dem soeben besprochenen Mischungspaar Di-/Tetrapikrat. Hier wie dort starkes Absinken des Wertes $\lambda \cdot \eta$ unter den theoretisch zu erwartenden; die Leitfähigkeitswerte sind niedriger als die bei Berücksichtigung der Viscosität der Mischung theoretisch zu erwartenden (Tabelle 25). Auffallend ist der ausserordentlich starke Rückgang der inneren Reibung, der etwa 10 bis 25% beträgt. Wir werden also in diesem Falle mit einer viel stärkeren Assoziationsabnahme des Heptylammoniumpikrats rechnen müssen.

Den Dissoziationsrückgang des Heptylammoniumpikrats haben wir nach der oben gegebenen Formel $\frac{100\,\Delta}{x \cdot \lambda^{\text{mono}} \cdot \eta^{\text{mono}}}$ berechnet. Die

Werte für 100° haben wir nicht in die Tabelle aufgenommen, da die η-Werte für beide Salze geschätzt werden müssen und dadurch die Unsicherheit in den berechneten Dissoziationsabnahmen zu gross wird.

Fig. 2. $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischung Heptyl-/Tetrapropylammoniumpikrat bei 100°.

Fig. 3. $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischung Heptyl-/Tetrapropylammoniumpikrat bei 125°.

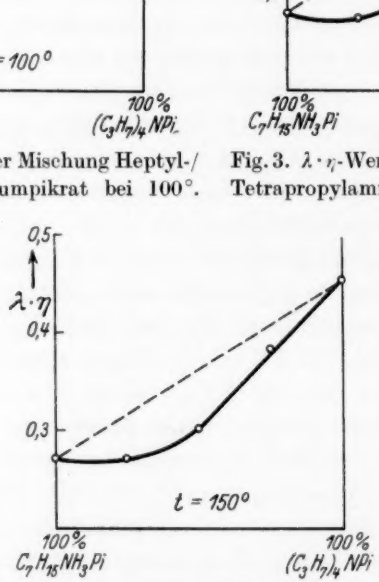

Fig. 4. $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischung Heptyl-/Tetrapropylammoniumpikrat bei 150°.

Tabelle 30.

Dissoziationsabnahme des Heptylammoniumpikrats.

Monopikrat $x =$	0·75	0·50	0·25
Tetrapikrat $1 - x =$	0·25	0·50	0·75
$t = 125°$	26	43	37
$t = 150°$	19	29	33

Ebenso wie bei der Mischung Di-/Tetrapikrat ist die grösste Abnahme der Dissoziation des Monopikrats bei hohen Konzentrationen des Tetrasalzes. Auch der Temperatureinfluss entspricht dem Ver-

halten des vorher besprochenen Salzpaares. Ebenso wie dort finden wir eine Bestätigung des Dissoziationsrückgangs in der Mischung in dem Verhalten des Molekularvolumens. Die Volumenkontraktion beträgt hier nur 1·1 bis 2·3 cm^3 gegenüber 4 bis 4·7 cm^3 bei den Tetrasalzen.

Das Verhalten der inneren Reibung in der Mischung ähnelt ebenfalls dem soeben besprochenen Beispiel. Statt des durch die Abnahme der Dissoziation zu erwartenden Anstiegs finden wir auch hier eine Abnahme der Viscosität der Mischung, die nur auf eine Verringerung der durchschnittlichen Molekulargrösse in der Schmelze zurückzuführen ist. Wir hatten nun in der vorangegangenen Mitteilung VI gezeigt, dass auf Grund der inneren Reibung und des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung man in der Schmelze der mono- und dialkylierten Ammoniumsalze Assoziationsprodukte annehmen muss. Gleichzeitig hatten wir darauf hingewiesen, dass drei Möglichkeiten zur Bildung solcher Aggregate bestehen:

1. Ein Gleichgewicht zwischen Molekülen und assoziierten Molekülen, also Moleküle $\rightleftarrows$ assoziierte Moleküle.

2. Ein Gleichgewicht zwischen assoziierten Molekülen und ihren Dissoziationsprodukten, also eine stufenweise Dissoziation von Molekülkomplexen $(AB)_x \rightleftarrows (AB)_{(x-1)} A' + B'$.

3. Die Bildung einer Hülle von undissoziierten Salzmolekülen um die Ionen des geschmolzenen Salzes, also die Entstehung von solvatisierten Ionen im Schmelzfluss, Moleküle + Ionen $\rightleftarrows$ solvatisierte Ionen.

Die vorliegenden Daten an den Mischungen der geschmolzenen Pikrate ermöglichen eine Entscheidung der Frage, um welche Art der Assoziation es sich handelt.

Wie wir oben gesehen haben, läuft bei der Mischung eines starken und schwachen Salzes mit der Abnahme der Dissoziation eine Verminderung der inneren Reibung parallel. Da durch die Zurückdrängung der Dissoziation eine Vergrösserung des durchschnittlichen Molekulargewichts in der Mischung herbeigeführt wird, muss in diesen Mischungen noch eine weitere Zustandsänderung eintreten, die eine Verkleinerung der durchschnittlichen Molekülgrösse ergibt, wenn wir die Änderung der inneren Reibung im wesentlichen durch die Änderung der Molekülgrösse bedingt ansehen. Diese Verringerung der Molekülgrösse wird erreicht durch die Aufspaltung der Assoziationsprodukte des schwachen Salzes in der Mischung. Betrachten wir die

Assoziationsprodukte im Sinne unserer ersten Auffassung als assoziierte Moleküle, so erhalten wir für die Zustandsänderungen in den Mischungen der starken und schwachen Salze untereinander folgendes Bild. Die Mischung würde ein kompliziertes Gleichgewichtssystem darstellen, das durch folgendes Schema wiederzugeben wäre:

assoziierte Moleküle $\rightleftarrows$ Moleküle $\rightleftarrows$ Ionen.

Wie die Versuchsdaten (Abnahme von η) zeigen, wäre nun mit einem Übergang von Ionen in undissoziierte Moleküle (hervorgerufen durch den Zusatz des vollständig dissoziierten Tetrapikrats) gleichzeitig ein Übergang von assoziierten Molekülen in einfache Moleküle verbunden, während man nach dem Gleichgewichtsschema gerade das Gegenteil erwarten sollte. Wir scheiden daher die Annahme einer Molekülassoziation als der wesentlichen Ursache einer Assoziation in den Schmelzen aus unseren Betrachtungen aus. Ebenfalls unvereinbar mit dem experimentellen Befund der Abnahme der inneren Reibung bei fallendem Dissoziationsgrad ist die zweite Möglichkeit, ein Gleichgewicht zwischen assoziierten Molekülen und ihren Dissoziationsprodukten. Auch bei diesem Gleichgewicht würde der Rückgang der Dissoziation mit einer Abnahme der Anzahl der Teilchen verbunden sein und wir würden daher ein Anwachsen der inneren Reibung bei zurückgehender Dissoziation zu erwarten haben.

Wir wenden uns daher der letzten Möglichkeit einer Assoziation, der Solvatation der Ionen durch die undissoziierten Moleküle im Schmelzfluss zu. In diesem Falle müsste der Rückgang der Dissoziation verbunden sein mit einer Abnahme der durchschnittlichen Molekülgrösse. Die durch das Ion in seiner Solvathülle gebundenen Moleküle des Salzes werden bei dem Verschwinden des Ions wieder frei, die Anzahl der Teilchen wird also durch den Dissoziationsrückgang nicht vermindert, sondern nimmt im Gegenteil zu und dadurch sinkt zwangsläufig das mittlere Molekulargewicht der Schmelze. Abnahme der Dissoziation und Zunahme der Teilchenanzahl laufen jedoch nicht ganz parallel, da durch die Abnahme der Dissoziation selbst eine Verminderung der Teilchenzahl herbeigeführt wird. Bei grösseren Solvatationszahlen, d. h. wenn eine grössere Anzahl von Molekülen in der Solvathülle des Ions gebunden ist, werden wir am ehesten eine Parallele zwischen diesen beiden Grössen erwarten können. Aus den Bestimmungen der Oberflächenspannung von alkylierten Ammoniumsalzen von Walden[1]), die für monosubstituierte Am-

[1]) Walden, Bl. Acad. Sci. Petersburg **1914**, 405ff.

moniumsalze einen Assoziationsgrad von 8 bis 9 und für die disubstituierten einen solchen von 5 bis 6 ergeben, können wir schliessen, dass die Forderung der grossen Solvatationszahl am besten bei den monosubstituierten Salzen erfüllt sein wird. Wir werden daher bei den monosubstituierten Salzen, wenn die Auffassung der Assoziation als eine Ionensolvatation richtig ist, am ehesten mit einer Parallele zwischen Dissoziationsrückgang und Abnahme der mittleren Teilchengrösse rechnen können. Als angenähertes Mass der Teilchengrösse wollen wir die innere Reibung benutzen, indem wir beide Grössen einander proportional setzen. Die prozentuale Abnahme des Dissoziationsgrades bestimmen wir durch den Ausdruck

$$100\left(1-\frac{\alpha_{\text{gef}}}{\alpha_{\text{theor}}}\right)=\frac{100\,\Delta}{x\cdot\lambda\cdot\eta_{(\text{mono})}}$$

und die prozentuale Abnahme der Teilchengrösse setzen wir gleich

$$100\left(1-\frac{x\cdot\eta_{\text{gef}}^{\text{mono}}}{x\cdot\eta_{\text{theor}}^{\text{mono}}}\right)=\frac{100\,\Delta_{(\eta)}}{x\cdot\eta_{\text{theor}}^{\text{mono}}}.$$

Dieser Berechnung liegt die Annahme zugrunde, dass die Änderung der inneren Reibung nur durch die Änderung des molekularen Zustands des schwächeren Pikrats herbeigeführt wird. $\eta_{\text{gef}}^{\text{mono}}$ bzw. $\eta_{\text{theor}}^{\text{mono}}$ bedeuten die experimentell gefundenen bzw. aus der reinen Salzschmelze des Monopikrats berechneten inneren Reibungen unter Berücksichtigung des Molenbruchs des Monopikrats, $\Delta_{(\eta)}$ die Differenz der gefundenen und berechneten Viscosität aus Tabelle 24. Die Ergebnisse dieser Berechnungen für das Salzpaar Heptyl-/Tetrapropylammoniumpikrat haben wir in Tabelle 31 zusammengestellt.

Tabelle 31.

Prozentuale Abnahme der Dissoziation und der Viscosität der Mischung Heptyl-/Tetrapropylammoniumpikrat.

Monopikrat $x=$	0·25	0·50	0·75
Tetrapikrat $1-x=$	0·75	0·50	0·25
$t=150°$.			
Dissoziation	33	29	19
Viscosität	34	33	16
$t=125°$.			
Dissoziation	46	43	37
Viscosität	42	43	40

Tabelle 31 zeigt eindeutig den Zusammenhang der prozentualen Abnahme der Dissoziation mit der prozentualen Abnahme der Viscosität des schwächeren Salzes an. Berücksichtigen wir, dass wir den Vergleich der Zurückdrängung der Dissoziation und der Abnahme der Molekulargrösse nur durch vereinfachende Annahmen über den Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Molekulargrösse machen konnten und dass eine strenge Parallelität zwischen diesen Grössen nicht zu erwarten ist, so können wir in den in der obigen Tabelle zusammengestellten Daten eine Bestätigung unserer Annahme erblicken, dass es sich bei den geschmolzenen mono- und dialkylierten Pikraten nicht um eine Assoziation der undissoziierten Moleküle, sondern um eine Solvatation der Ionen im Schmelzfluss durch die undissoziierten Moleküle handelt. Die Bestätigung unserer Anschauung durch die Tabelle 31 ist sogar besser, als man bei der Kompliziertheit der Vorgänge in den Mischungen erwarten kann. Sie zeigt auf das deutlichste, dass der Viscositätsrückgang in der Mischung ursächlich mit der Dissoziationsabnahme verknüpft ist und bestätigt daher weitgehendst unsere Annahme über die Ionensolvatation in den mono- und dialkylierten Ammoniumsalzen.

Bei der Mischung Diäthyl-/Tetrapropylammoniumpikrat ist keine so gute Übereinstimmung der Abnahmen zu erwarten, da der Assoziationsgrad der Schmelze von dialkylierten Ammoniumsalzen etwa 5 bis 6 beträgt gegenüber 8 bis 9 bei den Schmelzen der monoalkylierten Salze. Die Verringerung des Assoziationsgrades des Disalzes gegenüber dem Monopikrat würde dann gleichbedeutend mit einer Abnahme der Zahl der Moleküle in der Solvathülle des Ions sein. Bei kleinen Solvatationszahlen ist die Annahme, dass die Dissoziationsabnahme umgekehrt proportional dem Anwachsen der Teilchenzahl ist, nicht mehr zulässig, da die Verminderung der Teilchenzahl durch die Abnahme der Dissoziation schon eine zu grosse Rolle gegenüber der Vermehrung der Teilchen durch die Aufspaltung der Solvathülle spielt. Wir können daher in diesem Falle bei dem Vergleich der Abnahme der Dissoziation und der inneren Reibung in diesen Mischungen nicht mehr auf Proportionalität dieser beiden Ausdrücke rechnen.

Ebenfalls mit den vorliegenden Messungen an Mischungen lässt sich die Frage entscheiden, ob es sich um die Solvatation des Kations und des Anions oder um die Solvatation nur eines dieser beiden Ionen handelt. Bei einer Solvatation des Pikrations müsste in der Mischung eines starken und eines schwachen Salzes die innere

Reibung gegenüber der theoretisch berechneten ansteigen, da durch die Solvatation der Pikrationen des starken Salzes durch die undissoziierten Moleküle des schwachen Salzes die mittlere Teilchengrösse in der Mischung stark wachsen würde. Ein solcher Anstieg ist jedoch bei keiner Mischung zu beobachten, wenn wir von dem geringfügigen Anstieg der inneren Reibung bei der Mischung Tri-/Tetrapikrat absehen. Ausserdem müsste die innere Reibung der trialkylierten Ammoniumpikrate bedeutend grösser sein, als wir experimentell festgestellt haben. Es bleibt daher nur die Annahme der Solvatation der mono- und dialkylierten Ammoniumionen.

Wir haben im Schmelzfluss also ähnliche Verhältnisse für die verschieden substituierten Ammoniumionen wie in Wasser und in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Als Kriterium für das Nichtvorhandensein einer Solvatation eines Ions in Lösung ist die Gültigkeit der WALDENschen Regel anzusehen, die die Konstanz des Produktes aus der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und der inneren Reibung des Lösungsmittels fordert. In Tabelle 32 sind die Produkte aus Ionenbeweglichkeit l und Viscosität η für verschiedene substituierte Ammoniumionen und für das Pikration für verschiedene Lösungsmittel zusammengestellt.

Tabelle 32.

Ion	Wasser[1]	Aceton[3]	Methyläthylketon[4]	Acetonitril[5]
Pi'	0·267	0·267	0·267	0·267
$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	0·295	0·295	0·295	0·296
$N(C_2H_5)_3H^{\cdot}$	0·301[2]	—	0·29	0·30
$N(C_2H_5)_2H_2^{\cdot}$	0·340	0·28—0·31[4]	0·299	0·324
$NC_4H_9H_3^{\cdot}$	0·332	0·23—0·29	0·214	0·309

Die Tabelle 32 zeigt, dass wir für das Pikration und das tetra- und trialkylierte Ammoniumion in den untersuchten Lösungen keine Solvatation anzunehmen haben, die starken Schwankungen der $l \cdot \eta$-Werte der beiden übrigen Ionen dagegen weisen auf die in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden grosse Solvatation dieser Ionen hin. Die Solvatation der mono- und dialkylierten Ionen im

[1]) BIRR, Inaug.-Diss., Rostock 1927. [2]) Berechnet aus Messungen von BREDIG, Z. physikal. Ch. **13**, 191. 1894. [3]) WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Ch. **123**, 430. 1926. [4]) WALDEN und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 1. 1931. [5]) WALDEN und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929.

Schmelzfluss steht also in Parallele zu dem Verhalten dieser Ionen in Wasser und in den nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild für die Veränderungen des molekularen Zustands der schwachen Salze in der Mischung mit den starken, tetraalkylierten Ammoniumpikraten.

Die Dissoziation der schwachen Salze wird durch die vollständig dissoziierten tetraalkylierten Ammoniumpikrate zurückgedrängt, am stärksten bei grossen Konzentrationen des Tetrasalzes und bei niederen Temperaturen. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung, der Viscosität der reinen Schmelzen und aus der Proportionalität zwischen der Abnahme der Dissoziation und der inneren Reibung in den Gemischen lässt sich zeigen, dass die mono- und disubstituierten Ammoniumionen im Schmelzfluss von einer Solvathülle von undissoziierten Molekülen umgeben sind. Die Solvatationszahl der monosubstituierten Ionen ist grösser als die der disubstituierten. Bei der Abnahme der Dissoziation in den Gemischen wird durch das Freiwerden der in den Solvathüllen der Ionen gebunden gewesenen Moleküle die mittlere Teilchengrösse der Mischung vermindert und daher sinkt die innere Reibung des Gemisches unter den in erster Näherung additiv aus den Komponenten zu berechnenden Wert.

d) Gemische von schwachen Salzen.

Wir wenden uns nun den letzten Beispielen unserer Untersuchung, den Mischungen schwacher Salze zu. Für das Salzpaar Diäthyl-/Tripropylammoniumpikrat haben wir die gefundenen und berechneten $\lambda \cdot \eta$-Werte in Tabelle 33 vereinigt.

Wir haben in diesem Falle die Mischung zweier, nicht vollständig dissoziierter Salze vor uns. Der Dissoziationsgrad des Trisalzes beträgt etwa 0·2, für das Disalz berechnen wir nach der gleichen Methode 0·6. Jedoch ist dieser Dissoziationsgrad wahrscheinlich zu hoch, da die Anwendung der Berechnung auf die Schmelzen mit solvatisierten Ionen fraglich erscheinen muss. Aus den $\lambda \cdot \eta$-Werten kann man einen Dissoziationsgrad von 0·3 bis 0·5 abschätzen, er wird jedoch grösser sein als der des Trisalzes.

Tabelle 33. $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischung Di-/Tripikrat.

$(C_2H_5)_2NH_2Pi$ $x =$ / $(C_3H_7)_3NHPi$ $1-x =$	1 / 0	0·75 / 0·25	0·50 / 0·50	0·25 / 0·75	0 / 1
		$t = 150°$.			
gef.	0·385	0·288	0·220	0·158	0·103
ber.	0·385	0·315	0·244	0·174	0·103
Δ (gef. — ber.)		— 0·027	— 0·024	— 0·016	
		$t = 125°$.			
gef.	0·417	0·316	0·234	0·159	0·0927
ber.	0·417	0·336	0·255	0·174	0·0927
Δ (gef. — ber.)		— 0·020	— 0·021	— 0·015	
		$t = 100°$.			
gef.	0·468	0·337	0·250	0·167	0·084
ber.	0·468	0·372	0·276	0·180	0·084
Δ (gef. — ber.)		— 0·035	— 0·026	— 0·013	

Nach den vorhin berechneten bzw. abgeschätzten Dissoziationsgraden der beiden Pikrate wäre zu erwarten, dass die Dissoziation des Trisalzes zurückgedrängt wird. Wir haben aber bei den Mischungen Tetra-/Trisalz und Tetra-/Disalz das eigenartige Verhalten des Trisalzes gesehen, dessen Dissoziation durch das vollständig dissoziierte Tetrasalz nicht beeinflusst wird, während das etwa doppelt so stark dissoziierte Disalz 25 bis 60% seines Dissoziationsgrades einbüsst. Der Unterschied in dem Verhalten des Di- und Trisalzes ist wohl auf die Solvatation der Ionen des Disalzes zurückzuführen. Zur quantitativen Darstellung des Dissoziationsrückgangs in der Mischung der beiden Salze nehmen wir daher auf Grund des Verhaltens des Di- und Tri- gegen das Tetrasalz an, dass die Dissoziation des Disalzes vermindert wird. Wahrscheinlich läuft auch eine Dissoziationsänderung des Tripikrats parallel. Dass es sich im wesentlichen um eine Zustandsänderung des Disalzes handelt, kann man auch aus dem Verhalten der inneren Reibung der Mischung erkennen, die niedriger ist als die aus den Komponenten additiv berechnete (Tabelle 24). Bei einer Verminderung der Dissoziation des Trisalzes müsste man ein Ansteigen der inneren Reibung erwarten. In Tabelle 34 sind die berechneten prozentualen Verminderungen des Dissoziationsgrades des Disalzes zusammengestellt.

Tabelle 34.

Dipikrat $x =$	0·75	0·50	0·25
Tripikrat $1 - x =$	0·25	0·50	0·75
$t = 100°$	8	10	14
$t = 125°$	7	10	14
$t = 150°$	12	13	14

Tabelle 34 zeigt eine nahezu temperaturkonstante Abnahme des Dissoziationsgrades. Die grösste Verminderung finden wir bei den geringsten Konzentrationen des Disalzes.

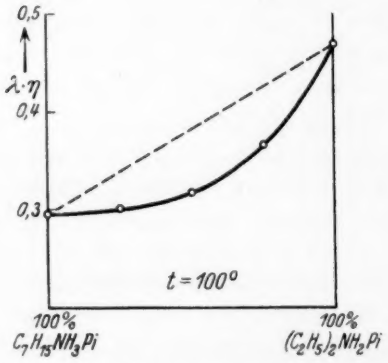

Fig. 5. $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischung Heptyl-/Diäthylammoniumpikrat bei 100°.

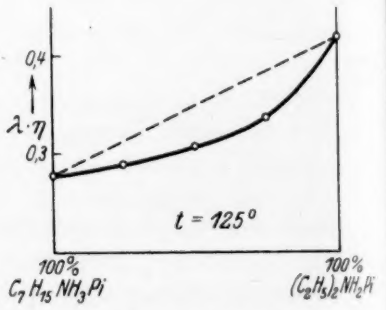

Fig. 6. $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischung Heptyl-/Diäthylammoniumpikrat bei 125°.

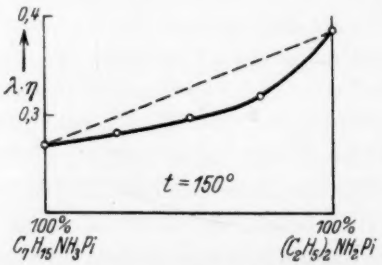

Fig. 7. $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischung Heptyl-/Diäthylammoniumpikrat bei 150°.

Als letztes Beispiel der Salzgemische haben wir in den Fig. 5 bis 7 die gefundenen und berechneten $\lambda \cdot \eta$-Kurven des Salzpaares Heptyl-/Diäthylammoniumpikrat für 100°, 125° und 150° eingetragen. Da wir hier eine Mischung von Salzen ähnlichen Molekularzustands vor uns haben — zwei schwache Salze, beide Kationen

solvatisiert —, so wird der Rückgang der Dissoziation das schwächer dissoziierte Salz stärker betreffen. Wir haben in Tabelle 35 neben dem so berechneten prozentualen Rückgang der Dissoziation des Monopikrats auch die prozentuale Abnahme der inneren Reibung auf das Monosalz berechnet aufgeführt.

Tabelle 35. Prozentualer Rückgang der Dissoziation und der inneren Reibung in der Mischung Heptyl-/Diäthylammoniumpikrat.

Monopikrat $x=$ / Dipikrat $1-x=$	0·75 / 0·25	0·50 / 0·50	0·25 / 0·75
$t=150°$.			
Dissoziation	4	20	51
Viscosität	11	30	55
$t=125°$.			
Dissoziation	13	30	62
Viscosität	26	40	61
$t=100°$.			
Dissoziation	18	44	81

Für 100° haben wir nur den Abfall der Dissoziation in die Tabelle aufgenommen, da die Schätzung der inneren Reibung des Monosalzes bei dieser Temperatur mit zu grossen Unsicherheiten verbunden ist. Die Tabelle zeigt einen sehr starken Rückgang der Dissoziation des Monopikrats, der sehr weitgehend durch Temperatur und Konzentration beeinflusst wird. Er wird sicher nicht allein auf das Monosalz beschränkt bleiben, sondern auch das Disalz in Mitleidenschaft ziehen. Parallel zu diesem Dissoziationsrückgang läuft die Verminderung der inneren Reibung in der Mischung, die, wie wir weiter oben zeigen konnten, auf der Verkleinerung der mittleren Teilchengrösse durch die Aufspaltung der Solvathüllen der Ionen bei dem Rückgang der Dissoziation beruht. Da die undissoziierten Moleküle in der Solvathülle der Ionen sicher ein kleineres Molvolumen haben als im freien Zustand, so werden sie beim Austritt aus der Solvathülle ebenso wie die Ionen, die in undissoziierte Moleküle übergehen, zu der Vergrösserung des Molvolumens der Mischung beitragen. Tabelle 23 zeigt, dass das Molvolumen der Mischung Mono-/Dipikrat um 0·1 bis 0·8 cm^3

gegenüber dem berechneten Molvolumen zunimmt, während als Norm eine Kontraktion von etwa 4 cm^3 anzusehen ist. Wir sehen daher auch in dem Verhalten des Molvolumens eine Bestätigung der von uns für die Mischung angenommenen Zustandsänderungen der Salze.

In den Mischungen der schwachen Salze untereinander tritt also auch eine Dissoziationsverminderung ein, die wahrscheinlich aber beide Salze erfasst. In dem Salzpaar Heptyl-/Diäthylammoniumpikrat, in dem beide Kationen solvatisiert sind, ist der Dissoziationsrückgang stärker bei dem weniger dissoziierten Monopikrat. Umgekehrte Verhältnisse liegen bei dem Salzpaar Di-/Tripikrat vor. Hier verdrängt das weniger dissoziierte, aber keine solvatisierten Ionen enthaltende Trisalz das zwar stärker, aber in solvatisierte Ionen dissoziierte Dipikrat.

e) Gemische von Pikrinsäure und Ammoniumpikraten.

In den Fig. 8 und 9 sind die $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischungen Pikrinsäure/Tetraamylammoniumpikrat und Pikrinsäure/Diäthylammoniumpikrat bei $t = 125°$ eingetragen.

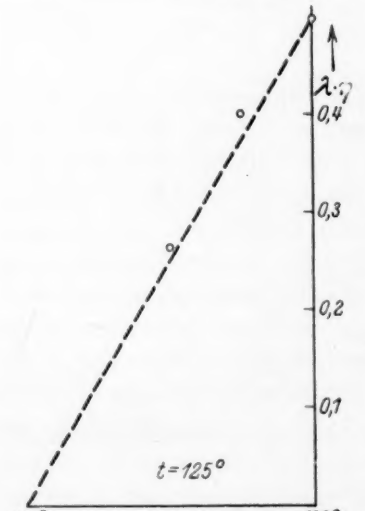

Fig. 8. $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischung Pikrinsäure/Tetraamylammoniumpikrat.

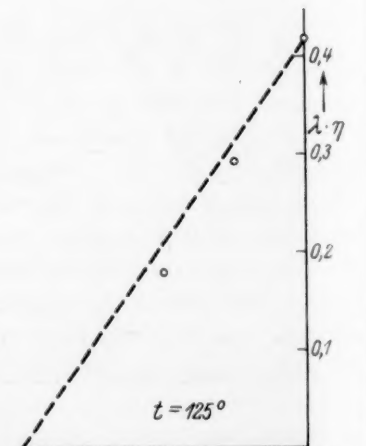

Fig. 9. $\lambda \cdot \eta$-Werte der Mischung Pikrinsäure/Diäthylammoniumpikrat.

Die gemessenen Werte weichen nur wenig von der in den Figuren gestrichelt gezeichneten Linie ab, die die Lage der Punkte unter der Annahme wiedergeben würde, dass die geschmolzene Pikrinsäure undissoziiert ist. Eine geringe gegenseitige Beeinflussung der Salze und der Pikrinsäure ist jedoch unverkennbar, sie ist wahrscheinlich auf die Abweichung der inneren Reibung der Mischung von der additiv geforderten zurückzuführen.

f) Über die Grotthusssche Leitfähigkeit.

Wie die vorliegenden Messungen und die an ihnen angestellten Rechnungen zeigen, ist auch in den Mischungen der geschmolzenen Pikrate verschiedener Ammoniumbasen eine Beschleunigung des Pikrations nicht erkennbar. Die Annahme einer Überdissoziation oder einer Grotthusschen Leitfähigkeit entfällt damit für die Mischungen der geschmolzenen Pikrate ebenso, wie für die reinen Pikratschmelzen und für die anorganischen geschmolzenen Salze, für die Walden[1]) den Beweis erbrachte, dass der gewöhnliche Leitfähigkeitsmechanismus vollkommen zur Erklärung der Leitfähigkeiten ausreicht.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Daten für Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung einer Anzahl von Gemischen starker und schwacher alkylierter Ammoniumpikrate bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Konzentrationsverhältnissen im Schmelzfluss mitgeteilt. Die Komponenten der Mischungen wurden unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, alle möglichen Kombinationen des Substitutionsgrades und damit des Dissoziationsgrades der Pikrate zu erfassen. Weiterhin teilen wir Messungen an Mischungen von Pikrinsäure und Pikraten mit.

2. Die so gewonnenen Daten für Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung der Mischungen werden in Beziehung zu den entsprechenden Daten der reinen Komponenten gebracht. Es wird gezeigt, dass alle drei Grössen sich bei Mischungen der tetraalkylierten Ammoniumpikrate additiv aus den entsprechenden Daten der Komponenten zusammensetzen lassen. Nur das Molekularvolumen der Mischung ist geringer, als theoretisch aus den Dichten der Komponenten berechnet wird. Die Abweichungen der übrigen Schmelzen vom addi-

[1]) Walden, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 416. 1931.

tiven Verhalten werden als Änderungen des molekularen Zustands der Salze in der Mischung gedeutet.

3. Das den molekularen Zustand der Salze wiedergebende Produkt der Äquivalentleitfähigkeit und der inneren Reibung der Mischungen wird mit den entsprechenden Produkten für die Komponenten verglichen. Es zeigt sich, dass es für die Mischung der tetraalkylierten Pikrate additiv zu berechnen ist. Diese vollständig dissoziierten Salze ändern daher in Mischungen ihren Dissoziationszustand nicht. Das gleiche gilt für die nur gering dissoziierten trisubstituierten Ammoniumsalze, die nur geringfügige Abweichungen vom additiven Verhalten zeigen. Für die Mischungen der tetraalkylierten Ammoniumpikrate mit mono- und disubstituierten Salzen ergibt der Vergleich der Produkte $\lambda \cdot \eta$ Abnahme der Dissoziation der schwachen Salze. Die prozentuale Abnahme des Dissoziationsgrades in der Mischung gegenüber der reinen Salzschmelze wird berechnet. Es wird weiterhin gezeigt, dass die Abnahme der inneren Reibung in der Mischung proportional dem Dissoziationsrückgang des schwächeren Salzes verläuft. Es ergibt sich daraus, dass die mono- und disubstituierten Ammoniumionen im Schmelzfluss (ebenso wie in Wasser und in den nichtwässerigen Lösungsmitteln) von einer Solvathülle von undissoziierten Molekülen umgeben sind, dass also die aus der inneren Reibung und dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung abgeleitete Assoziation dieser Salze nichts anderes als eine Solvatation ihrer Kationen ist. Die monosubstituierten Ammoniumionen sind stärker solvatisiert als die disubstituierten. Das Verhalten der Molvolumen der betreffenden Mischungen bestätigt unsere Anschauungen über die Dissoziationsänderungen in den Gemischen.

Die Mischungen der schwachen Salze untereinander zeigen eine Dissoziationsabnahme, die wahrscheinlich beide Salze betrifft. Die Ionensolvatation scheint hierbei eine Rolle zu spielen, indem das stärker solvatisierte Salz auch den stärkeren Dissoziationsrückgang zeigt.

Zur besseren Übersicht haben wir im folgenden Schema die Ergebnisse unserer Untersuchung an Gemischen geschmolzener Salze zusammengestellt. Die Bemerkungen beziehen sich auf das Verhalten der einzelnen gemessenen Grössen der Mischung gegenüber den additiv aus den Komponenten zusammengesetzten Werten der reinen Schmelze.

Salzpaar		Änderung der		
		Dissoziation	Viscosität	Dichte
I.	Monopikrat / Dipikrat	Abnahme (Mono)	Abnahme	Ausdehnung
II.	Dipikrat / Tripikrat	Abnahme (Di)	Abnahme	geringe Kontraktion
III.	Monopikrat / Tetrapikrat	Abnahme (Mono)	Abnahme	geringe Kontraktion
IV.	Dipikrat / Tetrapikrat	Abnahme (Di)	Abnahme	geringe Kontraktion
V.	Tripikrat / Tetrapikrat	keine	keine	Kontraktion
VI.	Tetrapikrat / Tetrapikrat	keine	keine	Kontraktion

4. Es wird gezeigt, dass die Annahme einer GROTTHUSschen Leitfähigkeit für die Mischungen der geschmolzenen Pikrate nicht berechtigt ist.

Rostock, Physikochemisches Institut der Universität.
März 1932.

Korrosion unter und ohne Mitwirkung von Sauerstoff.

Erwiderung an E. Liebreich.

Von

U. R. Evans und C. W. Borgmann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 32.)

Es werden experimentelle Tatsachen hinsichtlich der „differential-aeration-Theorie" der Korrosion gebracht, welche sich mit den von E. Liebreich mitgeteilten nicht vereinen lassen.

Wird ein Eisenblech teilweise in eine Kalium- oder Natriumchloridlösung, die in Berührung mit Luft ist, vertikal getaucht, so erfährt der eingetauchte Teil eine starke Korrosion längs der Kanten und insbesondere an der unteren Kante, während das Blech an der Grenzlinie Luft | Lösung unangegriffen verbleibt. Wenn ein Tropfen derselben Lösung auf eine horizontale Eisenfläche gebracht wird, so tritt eine intensive Korrosion in der Mitte auf, während eine unangegriffene Zone wiederum längs der Grenzlinie Luft | Metall | Lösung nachgewiesen werden kann. In beiden Fällen verbleibt also das Gebiet ungeändert, an welchem die Zufuhr von Sauerstoff am stärksten ist, obwohl Sauerstoff andererseits die Korrosion unterstützt. In gewissen anderen Lösungen, z. B. in Chlorid-Chromatlösungen, ist jedoch die Verteilung des Angriffs eine andere, so dass diesmal die „Wasserlinie" am stärksten angegriffen wird. Alle diese experimentellen Ergebnisse können erklärt werden, wenn man die Wirkung der natürlichen Oxydschicht sowie der elektrischen Ströme, die durch eine „ungleichmässige Belüftung" („differential-aeration") hervorgebracht worden sind, mitberücksichtigt[1]).

E. Liebreich[2]) hat neulich behauptet, dass „die kathodische Zone unterhalb der ‚Wasserlinie', sowie der zentrale Ätzfleck unter

[1]) U. R. Evans, J. Inst. Met. **30**, 239. 1923. J. chem. Soc. London **1927**, 1020. **1929**, 92, 111. U. R. Evans, L. C. Bannister und S. C. Britton, Pr. Roy. Soc. (A) **131**, 355. 1931. Noch früher hatte J. Aston (Trans. Am. electrochem. Soc. **29**, 449. 1916) die Wirkung von ungleichmässiger Belüftung nachgewiesen, während W. H. J. Vernon (J. chem. Soc. London **1926**, 2273) die Wirkung einer dünnen Oxydschicht demonstrierte. [2]) E. Liebreich, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 123. 1931.

Tropfen angreifender Medien, auch unter Ausschluss von Sauerstoff, zustande kommt", und sah hierin eine Stütze für die Auffassung, dass die Theorie der „ungleichmässigen Belüftung" für die Korrosion nicht stichhaltig ist.

Um diesen Einwand zu überprüfen, sind einige sorgfältige Untersuchungen ausgeführt worden, wobei die Verteilung der Korrosion an vertikalen Eisenproben unter und ohne Mitwirkung von Sauerstoff festgestellt worden ist. Die Versuchsbedingungen wurden derartig gewählt, dass immer eine symmetrische und reproduzierbare Verteilung des Angriffs auftrat. So wurden, um thermische Konvektionsströmungen zu vermeiden, sämtliche Experimente in einem Thermostaten mit doppelten Wänden[1]) bei 20° C ausgeführt. Diese Vorsichtsmassregel ist sehr wichtig, da sonst die von den zuerst angegriffenen Stellen (von den Kanten und dem unteren Gebiet der Probe) herrührenden Rostpartikeln allmählich an die zunächst unangegriffenen Stellen geführt werden können; falls sie dann hier an der Oberfläche haften, entwickeln sich sofort mehr zufällige Angriffsstellen, welche in der Folge eine gleichmässigere Verschlechterung der Probe bewirken (vgl. Probe *A*, Fig. 1). Die Ursache ist unseres Erachtens, dass die Rostpartikel als „Sauerstoffschirme" wirken, wodurch eine lokale anodische Anätzung an den mit Rost bedeckten Stellen zustande kommt. Die hier gebildeten Korrosionsprodukte (Rost) verteilen sich über das darunterliegende Gebiet der Oberfläche und verhindern die Zufuhr von Sauerstoff, so dass eine Anätzung auch an diesen neuen Stellen erfolgen kann. Aber auch wenn diese Erklärung nicht angenommen wird, so bleibt es klar, dass eine ungleiche Verteilung von Rostpartikeln reproduzierbare Ergebnisse hinsichtlich der Verteilung der Korrosion an verschiedenen Proben verhindert; demzufolge müssen natürlich solche thermischen Konvektionsströme bei einer sorgfältigen Untersuchung möglichst vermieden werden.

Ausserdem ist es notwendig nur solche Eisenproben zu benutzen, an welchen keine von „Fehlstellen" der Oberfläche herrührenden lokalen Angriffsstellen auftreten[2]). Probe *B* (Fig. 1) zeigt z. B. eine Eisenprobe mit einer von vornherein vorhandenen sichtbaren „Fehlstelle" (Einschluss oder Hohlraum) nach Korrosion unter Mitwirkung

[1]) U. R. Evans, Chem. Ind. **50**, 66. 1931. [2]) U. R. Evans, J. chem. Soc. London **1929**, 92, 111.

von Luft aber unter Ausschluss von Konvektionsströmen; von dieser Stelle herab verbreitet sich ein Ätzgebiet bogenartig nach unten. Unserer Auffassung nach beruht dies darauf, dass die primäre Oxydhaut an solchen „Fehlstellen" aufgelockert ist und somit nur geringen Schutz hervorzubringen vermag. Aber auch, wenn unsere Annahme unrichtig ist, sieht man doch unmittelbar die Notwendigkeit einer Vermeidung von derartigen Unsicherheiten ein, wenn Eindeutigkeit der Versuche erstrebt wird.

LIEBREICH scheint die Auffassung zu vertreten, dass Verunreinigungen die Bildung von Korrosionsstellen veranlassen, und dass diese Angriffsstellen häufiger an gewöhnlichem Flusseisen als an Elektrolyteisen auftreten. Dies stimmt jedoch nicht völlig mit unserer Erfahrung überein, denn wir haben an gewissen chemisch sehr reinen Eisenmaterialien die Bildung von lokalen durch physikalische „Fehlstellen" verursachten Angriffsstellen nachgewiesen, während physikalisch gute Stahlarten überhaupt keine solchen zeigten.

Für die vorliegende Untersuchung ist ein Stahl H 30 und ein Reineisen G 2 benutzt worden, und zwar von der folgenden Zusammensetzung (Tabelle 1). Die Proben waren in der Grösse $6{\cdot}5 \times 2{\cdot}5$ cm aus einem Blech ausgeschnitten.

Tabelle 1.

	Stahl H 30	Eisen G 2
Kohlenstoff . . .	0·34	0·030
Mangan	0·64	0·021
Silicium	0·20	0·017
Schwefel	0·025	0·018
Phosphor	0·027	0·006

Beide Materialien waren physikalisch zufriedenstellend. Nach der Korrosion von teilweise getauchten Proben in 0·1 norm. Kaliumchloridlösung unter Mitwirkung von Luft oder Sauerstoff und Ausschluss von Konvektionsströmen trat die charakteristische reproduzierbare Verteilung des Angriffs auf, die an Proben *C*, *D* und *G* in Fig. 1 zu erkennen ist. Wie ersichtlich, sind die Proben nur längs der Kanten angegriffen worden, während diesmal die an Probe *A* und *B* zu sehenden Unregelmässigkeiten nicht vorhanden sind.

Unter Berücksichtigung der Bedingungen für die Erhaltung der charakteristischen Verteilung des Angriffs wurden nun Korrosionsversuche an Eisen und Stahl in 0·1 norm. Kaliumchloridlösung unter

Mitwirkung der folgenden Gase ausgeführt: 1. Sauerstoff, 2. Luft, 3. reiner sauerstofffreier Stickstoff, 4. reiner sauerstofffreier Wasserstoff. Die Proben wurden mit Schmirgelpapier Nr. 1 passend geschliffen und mit Kohlenstofftetrachlorid entfettet. Nachdem sie 24 Stunden in reiner Luft „gealtert" worden waren, wurden sie in Bechergläsern mittels Klemmschrauben an ihren oberen Ecken befestigt. Die Bechergläser wurden unter eine Glocke (*BJ*, Fig. 2) gebracht, die durch fünfmaliges Evakuieren und Einlassen von Stickstoff mit diesem gefüllt wurde. Der Stickstoff wurde durch Ferrohydroxyd, Natriumhydrosulfit und Natriumhydroxyd mittels einer Methode gereinigt, die der von KAUTSKY und THIELE[1]) benutzten ähnlich war. Die vorher ausgekochte und unter reinem Stickstoff

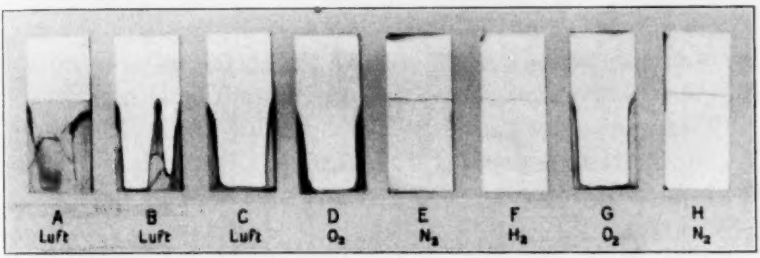

Fig. 1. *A*: Stahl unter Luft korrodiert (Konvektionsströme in der Lösung). *B*: Stahl unter Luft korrodiert („Fehlstellen" an der Probe). *C*: Stahl unter Luft korrodiert. *D*: Stahl unter Sauerstoff korrodiert. *E*: Stahl unter Stickstoff korrodiert. *F*: Stahl unter Wasserstoff korrodiert. *G*: Eisen unter Sauerstoff korrodiert. *H*: Eisen unter Stickstoff korrodiert. (*C* bis *H* keine Konvektionsströme, keine „Fehlstellen".)

abgekühlte Lösung wurde von *D* eingelassen, und zwar so weit, dass 3·5 cm von der Probe eingetaucht war. Ganz ähnliche Versuche wurden mit Wasserstoff, Luft und Sauerstoff ausgeführt; unter Benutzung von Luft und Sauerstoff passierten jedoch die Gase nur Waschflaschen zur Entfernung von sauren Bestandteilen. Um eine vollkommene Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde die fünfmalige Absaugung in allen vier Fällen durchgeführt.

Mit Stickstoff und Wasserstoff war die Korrosion an Stahl H 30 ganz schwach; nach 4 Tagen konnte man so nur eine schwache Anätzung und eine dunkelgrüne Haut an der „Wasserlinie" bemerken, während der übrige Teil der Probe ganz unverändert war (vgl. Probe *E* und *F*, Fig. 1). Mit Sauerstoff war dagegen der Angriff an den Kanten

[1]) H. KAUTSKY und H. THIELE, Z. anorg. Ch. **152**, 342. 1926.

sehr deutlich zu bemerken (vgl. Probe *D*, Fig. 1). Ferner war die angeätzte Zone der beiden Seitenkanten deutlich breiter als die der unteren Kante. Diese Tatsache beruht sicherlich darauf, dass die Seitenkanten von Rost abgeschirmt worden waren, welcher an den geschnittenen Kanten gebildet wurde, zumal diese infolge inneren bei der Herstellung der Proben hervorgebrachten Spannungen recht

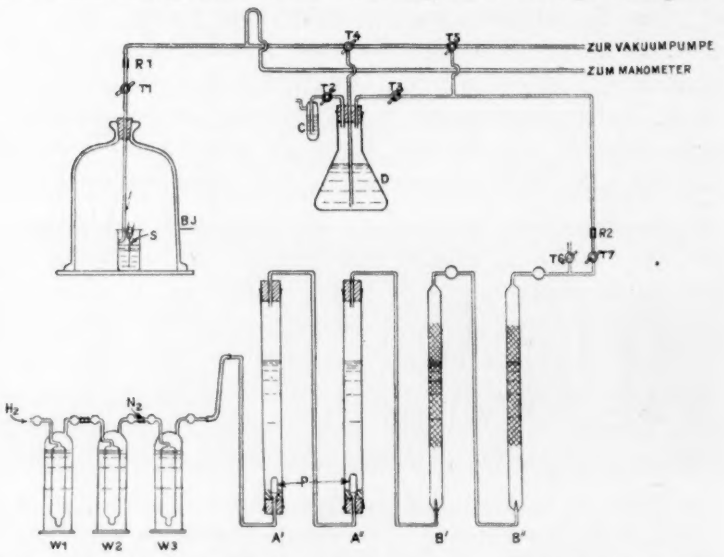

Fig. 2. W_1: Waschflasche mit Bleiacetatlösung. W_2: Waschflasche mit gesättigter Silbersulfatlösung. W_3: Waschflasche mit Ferrohydroxyd. A' und A'': Waschtürme mit Natriumhydrosulfit. P: Poröse Tiegel (um eine feine Verteilung der Gasbläschen zu erreichen). B' und B'': Waschtürme mit 3 norm. Natronlauge, oben mit Glaswolle gefüllt. C: Wasser. D: Ausgekochte Kaliumchloridlösung. BJ: Glasglocke. S: Eisen- oder Stahlprobe zur Korrosion. I: Einleitungsrohr für Gase und Lösung. T_1, T_2, T_3, T_6 und T_7: Zweiwege-Hähne. T_4 und T_5: Dreiwege-Hähne.

leicht angegriffen werden. Die übrigen Stellen der eingetauchten Oberfläche waren ganz unverändert und von dem ungetauchten Teil nicht zu unterscheiden; ebenso war überhaupt kein Angriff an der „Wasserlinie" erkennbar. Mit Luft (vgl. Probe *C*, Fig. 1) war die Verteilung der Korrosion weitgehend dieselbe wie mit Sauerstoff; doch schien die angeätzte Zone an der unteren Kante diesmal etwas grösser zu sein. Es sei erwähnt, dass während des Einlassens der Flüssigkeit Sorgfalt erforderlich war, um Spritzen zu vermeiden; sonst trat nämlich unter Luft und Sauerstoff an den Spritztröpfchen lokalisierter Angriff ein.

Diese Versuche mit Stahl in den verschiedenen Gasen wurden mehrfach wiederholt, und in allen Fällen wurde eine reproduzierbare Verteilung des Angriffs erhalten, so wie Fig. 1 sie zeigt. Ähnliche Resultate lieferte das Reineisen G 2; auch diesmal wurden die Proben unter Sauerstoff an den Kanten (vgl. Probe *G*, Fig. 1), unter Stickstoff dagegen an der Wasserlinie (vgl. Probe *H*, Fig. 1) angegriffen. Erwähnt sei, dass während der Versuche in Luft und Sauerstoff mit beiden Eisenmaterialien recht erhebliche Mengen von einem braunen Rostprodukt in der Lösung erhalten wurden. In Wasserstoff und Stickstoff war dagegen dies nicht der Fall; hier war nur eine recht undeutliche grünliche Haut gerade unter der Wasserlinie zu bemerken. Wurde aber dem Stickstoff ein wenig Sauerstoff zugesetzt, so trat eine bräunliche Färbung der ganzen Oberfläche auf. Es scheint deshalb die Möglichkeit zu bestehen, dass die von LIEBREICH erhaltene unregelmässige Verteilung des Angriffs auf eine gewisse Verunreinigung der benutzten Gase durch Sauerstoff zurückzuführen wäre. Jedenfalls können wir zufolge der von uns erhaltenen Ergebnisse nicht der Behauptung von LIEBREICH zustimmen, dass der Verlauf der Korrosion derselbe ist, ob Sauerstoff vorhanden ist oder nicht.

Um die Richtigkeit der oben beschriebenen Versuche noch besser zu beleuchten, sollen ausserdem einige Versuche mitgeteilt werden, in welchen der Gewichtsverlust der Proben (gleicher Grösse) nach Korrosion festgestellt worden ist. Dabei wurden anhaftende Rostpartikel mittels kathodischer Behandlung in 2·5 %iger Citronensäurelösung entfernt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie ersichtlich, ist der Gewichtsverlust unter Stickstoff und Wasserstoff erheblich kleiner als unter Sauerstoff oder Luft.

Tabelle 2.

Material	Versuchsdauer Stunden	mg Gewichtsverlust der Proben in Luft	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff
H 30	48	8·5, 9·8 } 9·2	20·4, 20·7 } 20·6	0·7, 0·3 } 0·5	
H 30	96	15·4, 15·4 } 15·4	66·2, 58·8 } 62·5	0·6, 0·4 } 0·5	0·5, 0·1 } 0·3
G 2	48	—	16·2, 15·1 } 15·7	0·4, 0·4 } 0·4	

Die Auffassung von LIEBREICH wurde auch mittels der Tropfenprobe nachgeprüft. 1930 haben MAASS und LIEBREICH[1]) angegeben, dass die dabei erhaltene Verteilung des Angriffs (d. h. kein Angriff in der Randzone, starker Angriff in der Mitte) nicht auf Ungleichmässigkeiten der Sauerstoffzufuhr zurückgeführt werden könnte, sondern auf einer anderen Ursache beruhe, z. B. auf Konvektionsströmen, die infolge Verdampfung aufträten. Zur Unterstützung ihrer Auffassung führten sie an, dass im Sinne der Theorie ungleichmässiger Belüftung eine umgekehrte Verteilung des Angriffs eintreten müsste, wenn die Versuchsbedingungen eine grössere Sauerstoffkonzentration in der Mitte als in der Randzone bewirken würden. MAASS und LIEBREICH haben Versuche beschrieben, wobei die umgekehrte Verteilung (d. h. Angriff in der Randzone, kein Angriff in der Mitte) ihrer Auffassung nach zu erwarten war; sie fanden jedoch die gewöhnliche Verteilung und haben deshalb geschlossen, dass die Theorie der ungleichmässigen Belüftung neben ihrer eigenen Theorie nicht aufrecht zu erhalten war. Der eine von uns hat aber schon 1930 durch eine einfache Rechnung als wahrscheinlich hingestellt[2]), dass während dieser Versuche von MAASS und LIEBREICH die Sauerstoffzufuhr zur Mitte geringer war als zur Randzone. Ausserdem wurden damals schon Versuche ausgeführt, in denen die Sauerstoffzufuhr zur Mitte wirklich grösser als zur Randzone war; und bei diesen konnte durchaus im Sinne der Theorie der ungleichmässigen Belüftung die umgekehrte Verteilung des Angriffs in der Tat festgestellt werden.

In der neulich erschienenen Arbeit von LIEBREICH wird diese Tatsache, dass die umgekehrte Verteilung der Korrosion unter passenden Versuchsbedingungen nachgewiesen worden ist, überhaupt nicht erwähnt. LIEBREICH führt jedoch als einen neuen Beweis seiner Konvektionstheorie an, dass unter einer mit Wasserdampf gesättigten Glocke die Bildung des zentralen Ätzfleckes nicht aufträte. Wir haben deshalb aufs neue die Verteilung des Angriffs in Tropfen auf horizontalen Eisenflächen untersucht, und zwar in Luft, welche mit Wasserdampf 1. ungesättigt, 2. gesättigt und 3. übergesättigt war. Die Versuche wurden unter einer auf einer geschliffenen Glasplatte gestellten sorgfältig abgedichteten Glasglocke ausgeführt; durch einen Gummistopfen war eine passend gebogene Pipette so eingeführt,

[1]) E. MAASS und E. LIEBREICH, Korr. Met. **6**, 49, 103, 172. 1930. [2]) U. R. EVANS, Korr. Met. **6**, 74, 173. 1930.

dass bei Drehen derselben Tropfen an beliebige Stellen der horizontalen Eisenoberfläche gebracht werden konnten. Um ungesättigten Wasserdampf zu erhalten, wurde Glaswolle mit 33 % iger Schwefelsäure in einem Gefäss unter die Glocke gebracht (diese liefert etwa 70 % Sättigung); im Falle gesättigten Wasserdampfes wurde das Gefäss mit destilliertem Wasser gefüllt, und um Übersättigung zu erreichen, wurde vor dem Anbringen der Tropfen Wasserdampf von 100° C (gegen die Wand der Glocke gerichtet) eingeblasen; dabei fand eine Temperatursteigerung von nur 1° bis 2° statt. Unter Benutzung von 33 % iger Schwefelsäure ist es sicher, dass eine ungesättigte Atmosphäre erreicht wurde, zumal die Tropfen während der Versuche infolge Verdampfung flacher wurden; doch blieb der Durchmesser unverändert. Gleichfalls war die Luft nach Einblasen von Wasserdampf sicherlich übergesättigt, da während der Versuche eine Reihe von kleinen Wassertröpfchen auf den Proben niedergeschlagen wurden, häufig unter Bildung von Rost.

Die Proben (Stahl H 30) wurden sämtliche mit Schmirgelpapier Nr. 1 gerieben und mit Kohlenstofftetrachlorid entfettet. Danach wurden sie 24 Stunden in Luft aufbewahrt und schliesslich sorgfältig mit einer weichen Bürste abgestaubt, ehe die Tropfen einer 0·1 norm. Kaliumchloridlösung angebracht wurden. In allen Versuchen war, trotz verschiedener Feuchtigkeit, die Verteilung der Korrosion dieselbe, nämlich ein Ätzfleck in der Mitte und eine unveränderte Randzone, und zwar gilt dies unabhängig von der Versuchsdauer, indem die nach $1^1/_2$ Stunden sowie nach 24 Stunden unter den drei Feuchtigkeitsgraden erhaltene Verteilung dieselbe war. Allerdings war der Ätzfleck nach 24 Stunden ausgesprochener und grösser als nach $1^1/_2$ Stunden; ferner konnte im ersten Fall eine „Verbreiterung" der Tropfen infolge Kriechens (Wanderung) von Alkali über die Metalloberfläche festgestellt werden, während dies nach $1^1/_2$ Stunden kaum zu bemerken war. Durch Versuche mit einer Kaliumchloridlösung, welcher Ferroxylindicator zugesetzt war, konnte aber gezeigt werden, dass die charakteristische Verteilung des Angriffs stattfand, bevor die Verbreiterung eintrat; schon nach etwa 5 Minuten war nämlich in der Mitte ein blauer Fleck, in der Randzone ein rötlicher Ring sichtbar, und zwar war diese Erscheinung dieselbe unter ungesättigter, gesättigter, sowie unter übergesättigter Luft. Somit weisen die von uns erhaltenen experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass die Verteilung der Korrosion unabhängig von dem

Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist, und dieser Befund lässt sich also auch nicht mit den Angaben von LIEBREICH in Einklang bringen.

Die Untersuchungen von LIEBREICH über die Tropfenprobe sind übrigens auch von anderer Seite her kritisiert worden, z. B. von HERZOG und CHAUDRON[1]), die ihre Ergebnisse im Sinne der Theorie der ungleichmässigen Belüftung deuten. Ferner haben neulich BAISCH und WERNER[2]) Untersuchungen ausgeführt, um die Richtigkeit dieser Theorie und der Theorie von LIEBREICH zu überprüfen. In dieser Arbeit wird es mittels Potentialmessungen, die in den inneren und äusseren Teilen der Tropfen unter Sauerstoff und Stickstoff durchgeführt wurden, gezeigt, dass die LIEBREICHsche Theorie im Gegensatz zu der der ungleichmässigen Belüftung unhaltbar ist. Insgesamt fällt die von HERZOG und CHAUDRON sowie die von BAISCH und WERNER vertretene Auffassung hinsichtlich der Ausführungen von LIEBREICH mit der unseren zusammen.

Obwohl wir nicht die experimentellen Ergebnisse von LIEBREICH bestätigen konnten, und im grossen und ganzen auch nicht den Anschauungen von LIEBREICH zustimmen, so sind wir gern dazu bereit einige der theoretischen Überlegungen anzuerkennen. So ist die Behauptung sicherlich richtig, dass das elektrolytische Potential an einer gewissen Stelle mit dem Verhältnis zwischen der Konzentration des Wasserstoffs im Metall und der Wasserstoffionen in der Lösung zusammenhängt. LIEBREICH scheint jedoch weiter zu gehen, indem er annimmt, dass der Lösungsdruck des vom Metall aufgenommenen Wasserstoffs den des wasserstofffreien Eisens übersteigt. Dies ist aber, wie CASSEL und ERDEY-GRÚZ zeigten[3]), sicherlich unrichtig. Wird ein vollkommenes Gleichgewicht zwischen Wasserstoff im Eisen und Wasserstoffionen sowie zwischen metallischem Eisen und Eisenionen angenommen, so ist es ganz klar, dass auch die beiden Potentiale $Fe \mid Fe^{\cdot\cdot}$ und $H \mid H^{\cdot}$ übereinstimmen müssen, da sonst kein Gleichgewicht bestehen kann. Unserer Auffassung nach[4]) ist das unmittelbar nach Eintauchen erhaltene recht „edle" Potential auf die Wirkung der „luftpassiven" Oxydschicht und des vorhandenen Sauerstoffs zurückzuführen; ferner beruht die Tatsache, dass das Potential mit der Zeit heruntergeht, auf einer Zerstörung dieser

[1]) E. HERZOG und G. CHAUDRON, Korr. Met. **6**, 171. 1930. [2]) E. BAISCH und M. WERNER, Verein deutscher Ingenieure, Gemeinschaftstagung 1931. [3]) H. CASSEL und T. ERDEY-GRÚZ, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 317. 1931. [4]) L. C. BANNISTER und U. R. EVANS, J. chem. Soc. London **1930**, 1361.

Schicht und auf dem Verbrauch von Sauerstoff. Es ist daher nicht notwendig anzunehmen, dass die Herabsetzung des Potentials auf eine Aufnahme von Wasserstoff zurückzuführen ist; es genügt die Vorstellung, dass der aufgenommene Wasserstoff die Zerstörung der Schicht unterstützt und Sauerstoff verbraucht.

Es ist allerdings zu bemerken, dass wenigstens einige der von LIEBREICH in seinem eigenen Aufsatz[1]) sowie in seiner Erwiderung an BAISCH und WERNER[2]) vertretene Gesichtspunkte im Prinzip von den unseren nicht zu unterscheiden sind. Z. B. hat LIEBREICH behauptet, dass der Bildung von Korrosionsprodukten in der Mitte der Tropfen die Depolarisation des entladenen Wasserstoffs durch Diffusion, Konvektion und ganz besonders die depolarisierende Wirkung des Sauerstoffs entgegenwirkt. Ähnliche Gesichtspunkte hinsichtlich der „Schirmwirkung" von Korrosionsprodukten sind auch von DUFFEK[3]) vertreten worden. Obgleich LIEBREICH betont, dass die Art der von ihm aufgenommenen Depolarisation „nichts mit der depolarisierenden Wirkung des Sauerstoffs nach EVANS zu tun" hat, so scheint dies in der Tat doch der Fall zu sein. Einer der Verfasser (U. R. EVANS) hat schon in mehreren Publikationen auf die Bedeutung der „Schirmwirkung" der Rostprodukte aufmerksam gemacht, trotz alledem wird dies von LIEBREICH gar nicht erwähnt. Unglücklicherweise ist in LIEBREICHS Aufsätzen überhaupt keine Arbeit von U. R. EVANS seit dem Jahre 1926 angeführt worden, obgleich sie sich fast ausschliesslich mit der EVANSschen Korrosionstheorie befassen. Von den seit 1926 erschienenen Arbeiten handeln drei gerade von der Verteilung der Korrosion[4]); wir dürfen die Hoffnung ausdrücken, dass der Leser sich mit diesen neuen Arbeiten bekannt machen wird, um zwischen der Stichhaltigkeit der Theorie von LIEBREICH und der der „ungleichen Belüftung" zu entscheiden.

Zusammenfassung.

1. Es wird an Proben von Eisen und Stahl, die in 0·1 norm. Kaliumchloridlösung vertikal gestellt worden sind, gezeigt, dass die Stärke und Verteilung der Korrosion ganz verschieden ist, je nachdem

[1]) E. LIEBREICH, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 123. 1931. [2]) E. BAISCH und M. WERNER, Verein deutscher Ingenieure, Gemeinschaftstagung 1931. [3]) V. DUFFEK, Korrosion und Metallschutz **7**, 277. 1931. [4]) U. R. EVANS, J. chem. Soc. London 1929, 92, 111. U. R. EVANS, L. C. BANNISTER und S. C. BRITTON, Pr. Roy. Soc. (A) 131, 355. 1931.

Stickstoff und Wasserstoff oder Luft und Sauerstoff über der Wasserlinie vorhanden sind.

2. Es wird an horizontalen Proben gezeigt, dass die von einem Tropfen von 0·1 norm. Kaliumchloridlösung verursachte Korrosion dieselbe ist, wenn die umgebende Luft mit Wasserdampf ungesättigt, gesättigt oder übergesättigt ist.

3. Diese Tatsachen lassen sich nicht mit den experimentellen Ausführungen von E. LIEBREICH in Einklang bringen, auf welche LIEBREICH seine Kritik der Theorie der „ungleichmässigen Belüftung" für die Korrosion gründet.

Wir möchten zum Schluss Dr. L. TRONSTAD für sprachliche Hilfe herzlich danken.

Cambridge (England), The University Chemical Laboratory.

Über den Rostvorgang bei ungleichmässiger Belüftung.

Von

Gerhard Schikorr.

(Aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt, Abteilung für anorganische Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 23. 3. 32.)

Einige von LIEBREICH angegebene Versuche sprechen scheinbar gegen die Rosttheorie der ungleichmässigen Belüftung von EVANS. Es werden Versuche und Überlegungen angestellt, nach denen auch unter den von LIEBREICH genannten Bedingungen die Theorie von EVANS ihre Gültigkeit behält.

Vor kurzem beschrieb E. LIEBREICH in dieser Zeitschrift[1]) einige Korrosionsversuche, die ihn zur Ablehnung der Korrosionstheorie von EVANS führten. Da nun diese Theorie sich bisher ausserordentlich gut bewährt hat, wurde erneut nachgeprüft, wie weit diese Versuche mit der Theorie von EVANS unvereinbar sind.

1. Der Plattenversuch.

EVANS fand[2]): Taucht man ein Eisenplättchen senkrecht zur Hälfte in eine Natriumchloridlösung ein und lässt es so rosten, so bleibt ein waagerechter Streifen des Eisens gerade unterhalb der „Wasserlinie" blank, während der übrige Teil der eintauchenden Fläche korrodiert. EVANS' Erklärung für diese Erscheinung ist etwa die folgende:

An der „Wasserlinie" hat der Sauerstoff der Luft besonders guten Zutritt zum Eisen und wirkt hier veredelnd auf das Eisenpotential, indem er eine schützende Oxydhaut bildet. An dieser Fläche findet etwa die folgende Bruttoreaktion statt:

$$2H_2O + 4\Theta + O_2 = 4OH'\ ^{3}). \qquad \text{(I)}$$

An der nichtveredelten Fläche findet äquivalent zu Gleichung (I) die Reaktion statt:

$$2Fe = 2Fe^{\cdot\cdot} + 4\Theta. \qquad \text{(II)}$$

[1]) E. LIEBREICH, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 123. 1931. [2]) U. R. EVANS, Corrosion of Metals, 2. Aufl., New York und London 1926. J. chem. Soc. London 1929, 111. Pr. Roy. Soc. (A) **131**, 355. 1931, hier auch weitere Literatur. [3]) In Einzelreaktionen geschrieben: a) $4H_2O = 4H^{\cdot} + 4OH'$. b) $4H^{\cdot} + 4\Theta = 4H$. c) $4H + O_2 = 2H_2O$.

Der Ausgleich der Ladungen tritt durch das Metall ein. Entsprechend dem im Metall fliessenden Strom wandern Natriumionen und Chlorionen in der Lösung, so dass kurz unterhalb der „Wasserlinie" in Summa Natriumhydroxyd, an der übrigen Fläche Eisen(II)-chlorid entsteht. Gerade die Stellen also, zu denen der Sauerstoff geringen Zutritt hat, werden besonders stark gelöst. Der Strom lässt sich messen, und es zeigt sich, dass das FARADAYsche Gesetz dabei einigermassen erfüllt wird[1]). In der Lösung können *NaOH*, $FeCl_2$ und gelöster O_2 miteinander reagieren, wobei Rost entsteht, der unter diesen Bedingungen zum grössten Teil aus *FeOOH* besteht[2]).

LIEBREICH fand den gleichen Effekt bei weitgehendem Sauerstoffausschluss. Er schliesst daraus, dass der Sauerstoff nicht die Rolle spielen kann, die ihm EVANS zuerteilt.

Nun ist bei Zimmertemperatur der Angriff von luftfreiem Wasser auf kompaktes Eisen zum mindesten so gering[3]), dass man im Zweifel sein kann, ob der von LIEBREICH festgestellte Angriff nicht auf die von ihm verwendeten Indicatoren zurückzuführen ist.

Eigene Versuche hierüber wurden folgendermassen angestellt: Auf Hochglanz polierte Plättchen aus Elektrolyteisen (Heraeus) wurden in je ein etwa 50 cm langes, an einem Ende geschlossenes Rohr aus Jenaer Glas gebracht, dessen offenes Ende vorsichtig zu einer Kapillare ausgezogen wurde. (Wenn eine kurze Röhre verwendet oder unvorsichtig zugeschmolzen wurde, lief das Plättchen an und der Versuch war unbrauchbar.)

Über ein der Kapillare angefügtes Stück Druckschlauch wurde das Rohr mit einer Ölpumpe evakuiert. Der Druckschlauch wurde mit einem Quetschhahn geschlossen. Dem freien Ende des Druckschlauches wurde eine 50-cm³-Pipette angefügt, die etwa 10 cm³ heisse 2 norm. *NaCl*-Lösung enthielt. Die Pipette wurde nun ebenfalls mit einer Ölpumpe evakuiert, der ein grosses $CaCl_2$-Rohr vorgeschaltet war. Die *NaCl*-Lösung geriet in heftiges Kochen und kühlte rasch aus. Nun wurde der Quetschhahn geöffnet und soviel *NaCl*-Lösung in das Versuchsrohr einfliessen gelassen, dass das Plättchen zu etwa $^3/_4$ darin eintauchte. Nach weiterem $^1/_4$stündigem Evakuieren wurde die Kapillare abgeschmolzen.

Das Plättchen zeigte nach 2 Tagen an seinem aus der Lösung herausragenden Teil einen eben erkennbaren hauchartigen Angriff, der innerhalb weiterer 8 Tage nicht stärker wurde. Der in die Lösung eintauchende Teil war vollständig blank geblieben. Nach Öffnen des Rohres ergab sich keine Reaktion mit Phenolphthalein, hingegen eine eben erkennbare Vertiefung der grünen Farbe von Ferricyankalium.

[1]) Vgl. auch TÖDT, Z. Elektrochem. **34**, 853. 1928. Es sei hier noch auf die Ähnlichkeit der beschriebenen Vorgänge mit denen im BUNSEN- und LECLANCHÉ-Element hingewiesen. [2]) Vgl. G. SCHIKORR, Z. anorg. Ch. **191**, 322. 1930. [3]) I. N. FRIEND, Carnegie Scholarship Memoirs **11**, 125. 1922. E. HEYN und O. BAUER, Mitt. Mat. Prüfungsamt **26**, 1. 1908. G. SCHIKORR, Z. Elektrochem. 35, 62. 1929.

Das Plättchen wurde herausgenommen, getrocknet und gewogen. Es wog 6·0913 g gegen 6·0914 g vor dem Versuch. Die eingetaucht gewesene Fläche war auch nach dem Trocknen noch völlig blank und zeigte nach Anhauchen, was nach LIEBREICH (private Mitteilung) ein scharfes Erkennungszeichen für Anätzung ist, keinen Angriff.

Bei anderen Versuchen war Carbonyleisen[1]) verwendet worden, das uns von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, freundlicherweise in Form von dünnen Blechen zur Verfügung gestellt worden war, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Statt einer Ölpumpe wurde nur mit einer Wasserstrahlpumpe gearbeitet, wobei zum besseren Auskochen die Lösungen längere Zeit auf 50° gehalten worden waren. Die Versuchsergebnisse waren die gleichen wie oben. Ein Plättchen des Carbonyleisens wog vor dem Versuch 0·7215 g, nach dem Versuch 0·7216 g. Die Unterschiede liegen also wie oben innerhalb der Wägefehler.

Nach diesen Versuchen ist wohl anzunehmen, dass bei LIEBREICH der Hauptangriff auf die zugefügten Indicatoren, von denen zum mindesten Ferricyankalium ein ausgesprochenes Oxydationsmittel ist, zurückgeführt werden muss.

Die Frage ist also die: Ist es nach der Theorie von EVANS zu erklären, wenn auch bei ursprünglich gleichmässiger Verteilung des Oxydationsmittels in der Lösung die Zone unterhalb der „Wasserlinie" unangegriffen bleibt? Das kann unter gewissen Bedingungen wohl der Fall sein. Nach EVANS beginnt, was auch LIEBREICH bestätigt, der Angriff an einzelnen Punkten der Eisenoberfläche. Von hier breitet er sich etwa parabelartig aus, so dass sich die angegriffene Fläche besonders nach unten vergrössert, aber auch nach der Seite und nach oben wächst. Nach beiden Forschern ist dabei die verunedelnde Wirkung der Korrosionsprodukte von Bedeutung.

Sind nun kurz unterhalb der „Wasserlinie" keine „schwachen Punkte" vorhanden, und enthält die Lösung nur wenig Oxydationsmittel, so wird der Angriff bald zum Stillstand kommen und eine Fläche kurz unterhalb der „Wasserlinie" unangegriffen bleiben. Bei den Versuchen von LIEBREICH scheinen die Verhältnisse so zu liegen.

Der von EVANS geschilderte Effekt besteht nun aber zum wesentlichen darin, dass auch bei fortdauerndem Angriff die Fläche kurz unterhalb der „Wasserlinie" unangegriffen bleibt. Der Versuch von LIEBREICH behandelt also gewissermassen nur die Ausbildung des „Platteneffekts", während er dessen Erhaltung vernachlässigt. Und gerade hier bewährt sich die Theorie von EVANS besonders gut.

[1]) Reiner als 99·98 % iges Eisen. — Alle Eisenplättchen waren vor dem Versuch mit Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff gereinigt worden.

Ein einfacher Versuch zeigt diese Verhältnisse: Auf dem Boden eines 150 cm^3-Becherglases, das verdünnte Natriumchloridlösung und Phenolphthalein enthält, stehen zwei Streifen aus Carbonyleisen, die mit einem Fuss aus Paraffin versehen sind. Ein Streifen ragt aus der Lösung heraus, der andere endet kurz unterhalb der Oberfläche. Kurz nach Beginn des Versuchs bilden sich am oberen Teil der Streifen reichlich rote Schlieren; bald aber entstehen hier Stellen, von denen Rostschlieren ausgehen. Diese vergrössern sich, und nach einigen Stunden — spätestens nach 1 Tag — ist der kürzere Eisenstreifen vollständig mit Rost bedeckt, der aus der Lösung herausragende Streifen aber nur bis zu der Zone kurz unterhalb der Wasserlinie. Wenn man Verdunstung ausschaltet, kann man beobachten, dass in dieser Zone noch nach Wochen kaum Korrosion eingetreten ist. Das entspricht durchaus der Theorie von Evans, denn hier hat der Sauerstoff der Luft dauernd einen viel besseren Zutritt, als zu den übrigen Stellen der eintauchenden Eisenoberfläche, so dass das schützende Oxydhäutchen erhalten bleibt.

2. Der Tropfenversuch.

Gibt man einen Tropfen Natriumchloridlösung auf blank geschmirgeltes Eisenblech, so bleibt der äusserste Kreisring der Grenzfläche Lösung | Eisen blank, während im Innern Rostung eintritt. Innen entsteht $FeCl_2$, aussen $NaOH$. Dieses bewirkt schliesslich wegen der hohen Benetzungsfähigkeit für Eisen, die es dem Tropfenrand erteilt, eine Ausbreitung des Tropfens. Evans erklärt auch diese Erscheinung aus dem verschieden leichten Zutritt des Luftsauerstoffs zu den betreffenden Zonen. Liebreich[1]) hingegen konnte den Tropfeneffekt in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre nicht beobachten und führt die Erscheinung auf Strömungen infolge Verdunstung zurück.

Dieser Versuch wurde in der folgenden Weise wiederholt: Ein Stück blankes Eisenblech befand sich 2 Stunden lang in einem Exsiccator über Wasser. Durch einen Tubus im Deckel des Exsiccators führte eine Pipette, die normale $NaCl$-Lösung enthielt und oben durch einen Glashahn verschliessbar war. Aus ihr wurde, ohne dass der Exsiccator geöffnet zu werden brauchte, ein Tropfen Lösung auf das Blech gegeben. Der Tropfeneffekt war nach etwa 2 Stunden deutlich zu beobachten, gleichgültig, ob der Tropfen gross oder klein war, ob die Pipette eintauchte oder nicht.

Der Tropfeneffekt wurde also auch bei Ausschluss von Verdunstung gefunden.

3. Der Lösungsversuch Liebreichs.

Liebreich liess unter Luftausschluss Schwefelsäure auf eine waagerechte Eisenplatte einwirken, auf der eine Stelle mit Glaspulver bedeckt war. Am Ende des Versuchs war diese Stelle besonders stark

[1]) Siehe auch E. Liebreich, Korrosion und Metallschutz 8, 1. 1932.

angegriffen. Dieser Versuch ist nach LIEBREICH mit der Theorie von EVANS nicht zu erklären. Nach dem folgenden Versuch können hier jedoch Verhältnisse vorliegen, die den Anschauungen von EVANS entsprechen.

Ein Element *Fe* | 2 norm. *KCl*-Lösung | 2 norm. *HCl*-Lösung | *Fe* wurde hergestellt in einem 600 cm^3-Becherglas, das durch eine eingeschmolzene Wand aus gefrittetem Glas senkrecht in zwei Teile geteilt war (Hersteller Schott u. Gen., Jena). Wie in besonderen Versuchen festgestellt wurde, wird der innere Widerstand des Elements durch die Trennungswand höchstens verdoppelt. Das Eisen war wieder Carbonyleisen und hatte die Abmessungen $50 \times 30 \times 0{\cdot}5$ mm^3. Der Zuleitungsdraht war mit den Eisenplättchen zusammenhängend aus einem grösseren Blech herausgeschnitten worden.

Wurde das Element geschlossen, so zeigte ein dazwischengeschaltetes Amperemeter von 1 Ohm Widerstand einen Strom an, für den das in der *KCl*-Lösung befindliche Eisen Lösungselektrode war. Nach bestimmten Zeiten wurden die Gewichtsverluste der Elektroden bestimmt. Tabelle 1 enthält die Versuchsergebnisse sämtlicher Versuche, mit Ausnahme der Vorversuche. Die Gewichtsabnahmen der Elektroden in der *NaCl*-Lösung sind also in fast allen Fällen grösser, als die Gewichtsabnahmen der Elektroden in der *HCl*-Lösung. Die Stromstärke war schlecht reproduzierbar. Sie fiel im allgemeinen nach mehr oder weniger raschem Anstieg gegen Ende der Versuche stark ab. (Bei Versuch 14 wurde das Maximum der Stromstärke erst nach 50 Minuten erreicht.) Auszählung der Ampere-Minuten gab befriedigende Übereinstimmung der Gewichtsverluste der Elektroden in der *NaCl*-Lösung mit dem FARADAYschen Gesetz.

Das in der *NaCl*-Lösung befindliche Eisenplättchen ist also Lösungselektrode; das andere Eisenplättchen verhält sich wie eine Platinelektrode, indem sich hier die entsprechende Menge Wasserstoff abscheidet. Ausser diesem Vorgang findet aber noch eine reine Auflösung des Eisenplättchens in der Salzsäure infolge von Lokalelementbildung statt.

Nach diesen Versuchen kann der Befund von LIEBREICH folgendermassen erklärt werden: An den Stellen, an denen sich Glaspulver befindet, verarmt die Lösung wegen Behinderung der Diffusion bald an Säure. Der Wasserstoff aber entwickelt sich — nach $2H^{\cdot} + 2\Theta = H_2$ — bevorzugt an Stellen mit hoher Wasserstoffionenkonzentration. An Stellen mit kleiner Wasserstoffionenkonzentration — wie an den mit Glaspulver bedeckten Stellen — gehen bevorzugt Eisen(II)-ionen in Lösung. Darum also ist hier der Angriff auf das Eisen besonders stark.

Bei unreinem Eisen und bei langer Versuchsdauer wird der Effekt wahrscheinlich verwischt werden. Sicher spielt bei ihm auch die Zerstörung der anfänglich auf dem Eisen vorhandenen Oxydhaut eine Rolle.

Tabelle 1. Gewichtsabnahmen der Elektroden in dem geschlossenen Element *Fe* | 2 norm. *HCl* | 2 norm. *KCl* | *Fe*.

Nr.	Vorbehandlung der Elektroden	Versuchsdauer in Std.	Gemessene mA.		Gewichtsabnahmen in mg		
			max.	am Ende	d. Elektr. in *HCl*	d. Elektr. in *NaCl*	nach Far. ber.
1	Mit HNO_3 abgebeizt	1·0	16·0	1·3	0·9	6·8	6·1
2	Fein geschmirgelt	1·0	21·8	0·7	2·2	4·0	4·5
3	Mittelfein geschmirgelt . . .	1·0	27·4	3·3	2·6	8·1	7·3
4	Wie 3, dann 1 Tag gealtert	1·0	10·4	1·6	2·7	4·5	3·2
5	Grob geschmirgelt	1·0	35·7	7·0	5·3	20·9	19·2
6	Wie 5	1·0	37·0	1·0	9·6	7·7	8·0
7	Wie 5, dann 1 Tag an Luft	1·2	35·0	2·5	6·6	13·5	12·4
8	Wie 5, dann 2 Tage an Luft	0·5	30·0	15·5	3·2	14·1	12·8
9	Genau wie 8	0·5	28·1	28·1	5·3	11·8	11·2
10	Wie 5, dann 12 Tage an Luft	0·5	23·8	22·3	6·0	11·7	8·5
11	Genau wie 10	0·5	28·2	3·5	6·5	8·5	6·9
12	Feinst geschmirgelt	0·5	20·0	3·2	0·9	5·7	4·7
13	Wie 12	0·5	9·3	2·8	0·6	3·1	2·7
14	Wie 12, dann 1 Tag an Luft	1·0	14·8	10·8	5·4	6·5	6·0

Zusammenfassung.

1. Eine auf Hochglanz polierte Eisenfläche wird durch normale Natriumchloridlösung bei Luftausschluss zum mindesten nur äusserst wenig angegriffen.

2. Auch bei Ausschluss von Verdunstung korrodiert bei Gegenwart von Luft ein von einem Tropfen Natriumchloridlösung bedecktes Stück einer Eisenfläche besonders stark im Innern der Grenzfläche Eisen | Lösung.

3. In dem geschlossenen Element: Reinstes Eisen | 2 norm. *KCl*-Lösung | 2 norm. *HCl*-Lösung | reinstes Eisen geht bei genügend kleinem Gesamtwiderstand bevorzugt das in der *KCl*-Lösung befindliche Eisen in Lösung.

4. Die Korrosionserscheinungen an Eisen bei ungleichmässigem Sauerstoffzutritt lassen sich weitgehend durch die Theorie von Evans erklären.

Erörterungen zur Theorie der Korrosion.

Von

Erik Liebreich.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 4. 32.)

Die Belüftungstheorie von Evans ist nach Ansicht des Verfassers insofern unzutreffend, als das Geschehen beim Zustandekommen des Korrosionsbildes nicht durch ungleiche Belüftung der einzelnen Teile des Gegenstands mit Sauerstoff, sondern durch eine korrosionsfördernde Wirkung der Korrosionsprodukte bestimmt wird; diese ist aber von der Gegenwart des Sauerstoffs unabhängig.

Das ohne Frage Bestechende an der Theorie von Evans besteht darin, dass sie eine Erklärung für die intensiven lokalen Anfressungen zu geben sucht, die man unter Stellen findet, die durch Ablagerungen auf dem Eisen, insbesondere aber auch durch die vom Eisen selbst erzeugten Korrosionsprodukte geschützt sind. Die Theorie sieht eine Erklärung hierfür darin, dass der Sauerstoff dort weniger leicht Zugang findet; dies bedeutet aber eine Verunedelung des Potentials an diesen Stellen, da Zutritt von Sauerstoff das Potential des Eisens veredelt. Unterstellt man nun, von der Oxydhauttheorie der Passivität ausgehend, dass diese Potentialveränderung in der mehr oder weniger starken Ausbildung einer schützenden Oxydhaut auf dem Eisen besteht, so ergibt sich: Wo Sauerstoff hinzutreten kann, wird die Oxydhaut unterhalten, wo er fehlt, wird sie geschwächt oder verschwindet. Die Einleitung des Korrosionsprozesses ist durch auf diese Weise auftretende galvanische Elemente bedingt, ebenso die Ausbildung des endgültigen Korrosionsbildes. Hierbei sind jedoch auch die entstehenden Korrosionsprodukte zu berücksichtigen; sie entstehen an den weniger belüfteten anodischen Stellen, können aber auch dort auftreten, wo „schwache Stellen" im Film von Anfang an bereits vorhanden sind. Nach älterer Auffassung[1]) sind dies Vertiefungen, in denen der Sauerstoff schwerer ersetzt werden kann, dann aber auch Ecken und Kanten und vor allem Schnittflächen[2]), nach neuerer Auffassung scheinen hierfür auch „differences in the metallic

[1]) U. R. Evans, Die Korrosion der Metalle, S. 103, Deutsch, Zürich 1926.
[2]) U. R. Evans, J. chem. Soc. London **1929**, 111.

object" zugelassen zu werden[1]). Derartige Stellen würden also in weiterer Auslegung den ursprünglich ganz ausser acht gelassenen Lokalelementen des Gefüges entsprechen.

Plattenversuch und Ätzbild unter Tropfen werden als Beweis dieser Belüftungstheorie angesehen. Der unangegriffene Rand unmittelbar unter der Wasserlinie bei Platten und die unangegriffene Randzone, die man unter einem Tropfen beobachtet, werden durch grössere Nähe der Atmosphäre erklärt[2]).

Dass Sauerstoff-Konzentrationselemente existieren und auch am Eisen unter bestimmten Umständen bestehen können[3]), ist ohne Frage zutreffend, und es ist von mir stets zum Ausdruck gebracht worden, dass hieran nicht zu zweifeln ist. Ganz fälschlich ist indes mitunter die Ansicht vertreten worden, als ob mit der Frage der Existenzmöglichkeit von Sauerstoff-Konzentrationselementen die Richtigkeit der Evansschen Theorie erwiesen sei[4]). Dies ist durchaus nicht der Fall. Man muss vielmehr fragen: Ist die Evanssche Anschauung, dass die Sauerstoff-Konzentrationselemente die Geschehnisse bei der Korrosion bestimmen, und zwar nach Evans einzig und allein bestimmen, zutreffend, oder sind dies andere Faktoren, im Vergleich zu denen die Sauerstoff-Konzentrationselemente in den Hintergrund treten?

Meine Versuche[5]) führten mich zu dieser letzteren Ansicht, da auch unter weitgehendem Ausschluss von Sauerstoff der gleiche Befund besteht, nämlich dass der Angriff des Eisens unter den mit Reaktionsprodukten bedeckten Stellen fortschreitet, während an den unbedeckten Stellen das Material unangegriffen bleibt. Ferner ist die Ausbildung anodischer und kathodischer Zonen bei dem Evansschen Platten- und Tropfenversuch, wie man nachweisen kann, keine Folge einer ungleichen Belüftung, sondern die Folge von Strömungserscheinungen, welche die Reaktionsprodukte in bestimmter Richtung lenken.

---

[1]) U. R. Evans, L. C. Bannister und S. C. Britton, Pr. Roy. Soc. (A) **131**, 355. 1931. [2]) Herr Evans macht mir zum Vorwurf, dass ich seine Abhandlungen nach 1926 nicht zitiert habe. In der Tat befassen sich aber nur seine Arbeiten vor 1926 mit dem Tropfen- und Plattenversuch, während die späteren Arbeiten die Eigenschaften der Oxydhäute behandeln, die als Folge der Belüftung entstehen. [3]) E. Heyn und O. Bauer, Mitt. Materialprüfungsamt **28**, 101. 1910. [4]) E. Baisch und M. Werner, Verein deutscher Ingenieure, Gemeinschaftstagung 1931. V.D.I.-Verlag. [5]) Z. physikal. Ch. (A) **155**, 123. 1931.

Im Gegensatz zu EVANS geht infolgedessen meine Auffassung dahin, dass nicht mangelnde Sauerstoffzufuhr zu den mit Reaktionsprodukten bedeckten Stellen die Verunedelung des Potentials verursacht, sondern die verstärkte Wasserstoffaufnahme, welche das Eisen an diesen Stellen erleidet. Es ist selbstverständlich und von mir überdies ausdrücklich betont worden[1]), dass hierbei die Wasserstoff- und Metallelektrode sich zwangsläufig auf das gleiche Potential einstellen müssen. Ferner möchte ich darauf hinweisen, dass ich meinerseits nicht die Behauptung aufgestellt habe, „der Lösungsdruck des Wasserstoffs übersteige den des wasserstofffreien Eisens". Meine durch Experimente gestützte Behauptung lautet nur, dass das Potential wasserstoffhaltigen Eisens unedler als das wasserstofffreien Eisens ist. Die Herren CASSEL und ERDEY-GRÚZ[2]) haben dementsprechend auch nicht mich in jener Behauptung widerlegt; sie haben vielmehr der Meinung Ausdruck gegeben, dass bereits der erhöhte Druck des gasförmigen Wasserstoffs in der Lösung unter den Korrosionsprodukten genüge, um die Verunedelung des Potentials an diesen Stellen zu erklären, was an sich theoretisch möglich ist, aber nicht mit gewissen Versuchen von mir vereinbar zu sein scheint[3]).

Wenn ich nun weiter annehme, dass die Verhinderung der Depolarisation des Wasserstoffs die Ursache für die Ausbildung der anodischen Fläche ist, so nähert sich zwar meine Anschauung der EVANS insofern, als Zutritt von Sauerstoff eine der Möglichkeiten ist, um den Wasserstoff zu depolarisieren und das Potential dem des unbedeckten Eisens anzugleichen. Das, was mir aber bei der EVANSschen Theorie offenbar unzutreffend zu sein scheint, ist, dass die Entstehung der kathodischen und anodischen Flächen auf verschieden starke Belüftung mit Sauerstoff zurückzuführen sein soll. Die Entstehung von Potentialdifferenzen geht vielmehr in der Weise vor sich, dass, wo auch immer Korrosionsprodukte hinströmen, anodische Stellen entstehen. Hierbei ist es gleichgültig, ob gewisse Teile des Gegenstands von vornherein stärker oder schwächer mit Sauerstoff belüftet sind. Wohl bestehen zwischen solchen Stellen Potentialdifferenzen, aber die Unabhängigkeit bzw. die Gleichheit des Korrosionsbildes unter einer Sauerstoff- und einer Wasserstoffatmosphäre, wenn nur die Korrosionsprodukte in gleicher Weise gelenkt werden, beweist, dass die Sauer-

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **155**, 135. 1931. [2]) CASSEL und ERDEY-GRÚZ, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 317. 1931. [3]) Z. physikal. Ch. (A) **156**, 319. 1931.

stoff-Konzentrationselemente an Bedeutung gegen die durch Bedeckung entstehenden Flächenelemente völlig zurücktreten; diese können aber, da sie auch bei Ausschluss von Sauerstoff entstehen, keine Belüftungselemente sein.

Was nun die allererste Einleitung des Korrosionsprozesses anbelangt, so ziehe ich es vor, diese den Lokalelementen des Gefüges in altherkömmlicher Weise zuzuschreiben, statt von „schwachen Punkten" oder „Fehlstellen" in einer Oxydhaut zu sprechen. Denn das eine passivierende Oxydhaut auch in reinem Wasser oder Lösungen von Chloriden, besonders an kathodisch polarisierten Stellen[1]), bestehen bleiben kann, erscheint nach allem, was man sonst von der Passivität weiss, sehr unwahrscheinlich; gehört doch das Eintauchen des Eisens in gewöhnliches (kohlensäurehaltiges) Wasser oder in Chloridlösungen zu den sichersten Mitteln, einmal eingetretene Passivität zu vernichten[2]). Die EVANS geglückte Isolierung von Oxydhäuten ist stets nach einer Vorbehandlung erfolgt, welche die Bildung von Oxydhäuten gestattete. Aber auch das Phänomen des ungleichzeitigen Eintauchens lehrt, dass die passivierende, unter Luft angenommene (luftpassive) Oxydhaut sehr schnell in Wasser und Salzlösungen wieder verschwindet und — wenigstens beim Eisen — nicht passivierenden Reaktionsprodukten Platz macht[3]). Indes ergibt sich auch hier ein Berührungspunkt zwischen beiden Anschauungen; es ist der, dass die Oxydhaut an denjenigen Punkten zuerst zusammenbricht, unter welchen sich die Lokalelemente befinden.

Die Versuche.

Plattenversuch. Gegen die Versuche, die ich unter Wasserstoff ausgeführt habe, hat Herr SCHIKORR den Einwand erhoben, dass ich der *KCl*-Lösung Ferricyankalium als Indicator zugesetzt habe; er meint, das Ferricyankalium wirke als Oxydationsmittel. Kaliumferricyanid greift bekanntlich das Eisen nicht an. Wenn es in stärkeren Konzentrationen angewandt worden wäre, so wäre demnach, im Einklang mit der in der Literatur vertretenen Anschauung, die Ausbildung einer Schicht mit passivierenden, d. h. abdichtenden Eigenschaften zu erwarten gewesen[4]); es hätte also dann ungefähr

[1]) Vgl. etwa L. TRONSTAD, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 369. 1932. [2]) W. R. DUNSTAN und J. R. HILL, J. chem. Soc. London **99**, 1856. 1911. [3]) Vgl. hierüber FECHNER, Lehrbuch des Galvanismus, Bd. III, S. 466, Leipzig 1929. [4]) G. GRUBE, Z. Elektrochem. **18**, 192. 1912.

so wirken können, wie EVANS dies vom freien Sauerstoff annimmt. Es besteht auf alle Fälle jedoch ein Unterschied, und das ist der, dass der Sauerstoff beim Ferricyankalium nicht frei ist. Damit ist aber das Ferricyankalium bestimmt nicht für die Ausbildung einer unangegriffenen Zone unterhalb der Wasserlinie verantwortlich zu machen, denn diese soll ja durch den Konzentrationsunterschied des freien Sauerstoffs hervorgebracht sein. Der Erklärung Herrn SCHIKORRS, dass durch Zufall lediglich am unteren Teil der Platte „schwache Stellen" vorhanden gewesen seien, muss ich entgegenhalten, dass der Versuch nicht einmal sondern zu wiederholten Malen ausgeführt worden ist.

Herr SCHIKORR weist nun auf eine andere von ihm gemachte Beobachtung hin. Vergleicht man zwei Platten, von denen die eine ganz, die andere nur zur Hälfte eintaucht, so zeigt die aus der Lösung herausragende, wie er berichtet, noch nach Wochen unterhalb der Wasserlinie eine unangegriffene Zone, während die andere schon nach 1 Tage vollständig verrostet ist. Ich habe bei früheren Versuchen, bei denen ich Flusseisenplatten in $^1/_{10}$ norm. *KCl*-Lösung halb eingetaucht ungefähr 14 Tage stehen liess (wobei das Niveau gehalten wurde), einige gehabt, die sich, wie Herr SCHIKORR es beschreibt, verhielten; andere versagten aber und zeigten einen bis oben ansetzenden Rostangriff. Ebenso war das Ergebnis mit ganz eingetauchten Platten nicht einheitlich. In einem muss ich aber Herrn SCHIKORR recht geben; dies ist die Beobachtung, dass bei halb eintauchenden Platten die Zone unterhalb der Wasserlinie in den meisten Fällen regelmässiger ausgebildet ist, wie dies z. B. aus den Fig. 3 und 4 meiner früheren Arbeit[1]) im Gegensatz zu den Fig. 5 und 7 ganz eintauchender Platten hervorgeht. Diese Erscheinung, die ja auch unter Wasserstoff aufgetreten ist, veranlasste mich bereits, bevor ich von der Veröffentlichung Herrn SCHIKORRS Kenntnis erhielt, der Frage nachzugehen, welche Umstände sie bedingen. Meine Auffassung geht dahin, dass es sich auch hier um Strömungserscheinungen handelt. Stellt man nämlich unbelichtete oder gleichmässig nur kurz belichtete photographische Platten halb eintauchend in eine stark verdünnte Lösung von Natriumthiosulfat, so zeigt sich, dass stets eine Zone unterhalb der Wasserlinie zuerst ausfixiert ist, wie dies die Fig. 1 zeigt; man könnte diese Figur für einen EVANSschen

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **155**, 123. 1931.

Plattenversuch halten. Das schwere Silberthiosulfat sinkt längs der Platte zu Boden und oben strömt frische Natriumthiosulfatlösung hinzu. Überträgt man diese Erscheinung auf die Verhältnisse an einer Eisenplatte, so ist hieraus zu folgern, dass oben die Platte besser als unten ausgewaschen wird; aber auch noch eine andere Erscheinung ist heranzuziehen: die Korrosionsprodukte werden durch die Oberflächenspannung, wie man beobachten kann, in den Randwinkel hineingetrieben und sammeln sich dort an; die Zone unterhalb des Wasserspiegels bleibt daher unbedeckt von Korrosionsprodukten und es entsteht so eine gleichmässiger abgegrenzte Zone, die sich kathodisch gegen den unteren Teil der Platte verhält[1]). Die Entstehung dieser gleichmässigeren kathodischen Zone bei halb eintauchenden Platten tritt aber, wie aus meinen früheren Versuchen hervorgeht, nicht etwa nur unter Luft, sondern auch unter Wasserstoff auf.

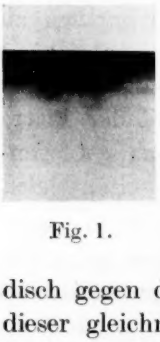

Fig. 1.

Nicht recht verständlich ist mir, in welcher Weise die Beobachtung Herrn SCHIKORRS als Beweis für die EVANSsche Theorie zu gelten hat. Nach der EVANSschen Theorie müsste die unangegriffene Zone sich ebenso bei Platten zeigen, die mit ihrem oberen Rande gerade bis dicht unter die Wasseroberfläche reichen; denn die Konzentration des Sauerstoffs muss in diesem Falle längs der Platte ein beträchtliches Gefälle zeigen. Man sollte zur Prüfung der Theorie deshalb überhaupt den Versuch mit halb eintauchenden Platten ganz ausschliessen. Dementsprechend habe ich einen Plattenversuch in der Weise vorgenommen, dass ich zwei auf Hochglanz polierte Platten aus Elektrolyteisen ($5\,^1/_2 \times 10$ cm) in ein 1 m hohes zylindrisches Gefäss so einhängte, dass die eine Platte sich mit dem oberen Rande gerade unter dem Spiegel der im Gefäss befindlichen, mit etwas Phenolphthalein versetzten 1 norm. *KCl*-Lösung befand, die andere Platte mit ihrem unteren Rande den Boden gerade berührte. Um beim Eintauchen die Folgen des Phänomens des ungleichzeitigen Eintauchens zu vermeiden, wurden die Platten nach dem Eintauchen umgedreht, so dass der zuerst eingetauchte Rand nach oben zeigte. Die Ränder der Platten waren mit Wachs abgedeckt.

Fig. 2 und 3 zeigen das Aussehen der Platten nach 36stündigem Verweilen in der Lösung. Irgendein grundsätzlicher Unterschied ist

[1]) Ähnliche Annahmen siehe bei K. M. WATSON und O. P. WATTS, Trans. Am. electrochem. Soc. **44**, 13. 1923.

nicht zu erkennen, obgleich in 1 m Tiefe von einem Gefälle der Sauerstoffkonzentration wohl kaum mehr die Rede sein kann. Das Abfliessen der Korrosionsprodukte ist bei beiden zu erkennen.

Ganz anders als Herr SCHIKORR sieht nun neuerdings Herr EVANS als das wesentliche das Auftreten von Korrosionen am Rande der Platten als Beweis seiner Theorie an; in Luft und Sauerstoff tritt dort Rostbildung auf, unter Stickstoff und Wasserstoff nicht, sondern es ist lediglich eine grünliche Haut an der Wasserlinie zu beobachten. Andererseits betont Herr EVANS, dass die Versuche stets so vorgenommen werden müssten, dass die durch „Fehlstellen" an Platten

Fig. 2. Platte dicht unter dem Wasserspiegel.

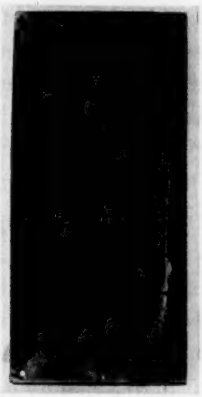

Fig. 3. Platte am Boden des Zylinders.

verursachten Unsicherheiten vermieden werden. Herr EVANS hat indes selbst früher betont, dass gerade Ränder und Schnittstellen als derartige „Fehlstellen" anzusehen sind. Ich glaube daher sagen zu dürfen, dass Versuche mit Platten ohne Abdeckung der Schnittflächen gar nicht zur Beurteilung der Streitfrage herangezogen werden dürfen. Denn dass die Schnittflächen besonders angriffsfähig sind und der Korrosion stets zuerst unterliegen, ist eine weithin bekannte Tatsache, die auch unabhängig von jeder Oxydhauttheorie ihre Erklärung darin findet, dass dort das Gefüge freiliegt und die Lokalelemente des Gefüges unbehindert zur Geltung kommen können[1]).

[1]) Dass die Versuche in Thermostaten ausgeführt werden sollten, hat Herr EVANS in seinen früheren Arbeiten nicht erwähnt; sie sind, so weit ich sehen kann, ohne Thermostaten ausgeführt worden.

Bevor ich zu dem Tropfenversuch übergehe, möchte ich noch kurz zu der Ansicht Herrn SCHIKORRs Stellung nehmen, dass bei meinen unter Wasserstoff ausgeführten Versuchen „der Hauptangriff auf die zugefügten Indicatoren (Ferricyankalium) zurückgeführt werden müsste". Wie schon erwähnt, greift Ferricyankalium Eisen nicht an. Es erscheint mir auch ein Widerspruch zu sein, wenn das eine Mal Herr SCHIKORR dem Ferricyankalium eine passivierende, das andere Mal eine angreifende Wirkung auf das Eisen zuschreibt. In Wirklichkeit ist die Rolle dieses Indicators die, dass er das Auftreten der Ferroionen durch Bildung des bekannten blauen Komplexes erkennbar macht, ohne selbst beim Angriff des Eisens, der durch die *KCl*-Lösung erfolgt, eine Rolle zu spielen. Dass Eisen unter Ausschluss von Sauerstoff bis zur Sättigung der angrenzenden Flüssigkeitsschicht mit Ferrohydroxyd in Lösung geht, ist bekannt. Es erscheint mir unmöglich anzunehmen, dass ein Angriff im Elektrolyten bei dem von Herrn SCHIKORR ausgeführten Versuch nicht stattgefunden haben soll, wenn an dem herausragenden Teil des Plättchens ein solcher konstatiert worden ist.

Im Hinblick auf die Annahme Herrn EVANS, dass bei meinen unter Wasserstoff ausgeführten Versuchen doch Sauerstoff anwesend gewesen sein müsse, möchte ich betonen, dass bei keinem der Versuche Rostbildung (Braunfärbung) aufgetreten ist. Ohne Indicator zeigte sich nach 6 bis 12 Stunden eine schwache Mattätzung auf den Platten und eine kaum erkennbare Grünfärbung der Lösung; mit Indicator trat Blaufärbung an den anodischen und schwache Rotfärbung an den kathodischen Stellen auf. Die abgebildeten Photographien rühren von Aufnahmen mit Zusatz des Indicators her, da nur solche für eine Reproduktion genügende Kontraste bieten.

Tropfenversuch. Bei der Ausführung der meisten Tropfenversuche wird ein Fehler begangen, der stets zu einer kathodischen Randzone führen muss. Es wird nämlich in den meisten Fällen nicht dafür gesorgt, dass der Tropfen sich während des Versuchs nicht weiter ausbreitet. Herr E. MAASS und ich haben bereits bei unseren ersten Versuchen[1]) auf diesen Umstand geachtet und wir sind deshalb zu den „hängenden Tropfen" übergegangen, wobei wir durch Beobachtung mit einem Kathetometer den Tropfenrand unter Kontrolle hielten. Nur solche Versuche sind meines Erachtens zulässig, bei denen

[1]) E. MAASS und E. LIEBREICH, Korrosion und Metallschutz **6**, 49. 1930.

sich der Tropfen tatsächlich nicht ausbreitet, da sonst das Phänomen des ungleichzeitigen Eintauchens Platz greift, demzufolge die später benetzte Fläche stets anfänglich kathodisch ist. Auf Grund unserer kathetometrischen Beobachtungen konnten wir feststellen, dass bei allen angreifenden Medien eine Ausbreitung des Tropfens eintritt, wenn nicht die Anordnung des hängenden Tropfens gewählt wird. Ich vermag deshalb Herrn EVANS nicht beizupflichten, wenn er eine derartige Massnahme nicht für erforderlich hält.

Während in einer sauerstoffhaltigen mit Wasserdampf nicht gesättigten Atmosphäre, auch bei Einhaltung der Forderung, dass der Tropfen sich nicht ausbreitet, das zentrale Ätzbild auftritt, ist dies, wenn der Versuch in einer zwar sauerstoffhaltigen aber mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ausgeführt wird, nicht der Fall. Da der Versuch nicht leicht auszuführen ist, sei er hier beschrieben. Alle Resultate, bei denen der Tropfen sich trotz der Vorsichtsmassregeln ausgebreitet hat, geben natürlich eine unangegriffene oder schwächer angegriffene Randzone.

Ein Becherglas von 250 cm^3 Fassungsvermögen steht auf einer Heizplatte. In dem Becherglas, dessen Boden mit etwas Wasser bedeckt ist, steht ein Dreifuss aus Glas, auf dem sich oben eine kleine Glasplatte befindet, auf welche nach dem Anheizen bis zu einer Innentemperatur von ungefähr 40° die Eisenplatte, deren Lage vorher ausjustiert wurde, unter Abheben eines Glasdeckels hineingelegt wird. Der Glasdeckel hat in der Mitte ein Loch, durch welches eine Pipette eingeführt wird, die an einer Zahnradachse montiert ist und durch Drehen einer Schraube vorsichtig bis dicht über die Eisenplatte gesenkt werden kann; das Loch wird mit etwas Watte abgedichtet. Wesentlich ist, dass die Pipette nur ganz wenig Flüssigkeit in ihrer Spitze enthält und oben offen ist, damit der Pipetteninhalt nach der Einführung in den erwähnten Raum nicht ausläuft. Sobald die Platte in das auf ungefähr 40° erwärmte Becherglas eingeführt und auf das Tischchen mit einer Tiegelzange gelegt worden ist, wird der Deckel wieder aufgelegt und die Pipette eingeführt, ohne jedoch vorerst die Platte zu berühren. Nach Warten von einigen Minuten wird dann die Pipette bis zur Berührung mit der Eisenplatte gesenkt und wieder etwas hochgezogen, ohne dass aber der Tropfen abreissen darf. Einige Schwierigkeit macht die Beobachtung des Tropfens mit dem Fernrohr des Kathetometers, da das Glas beschlägt. Trotz leichten Einfettens der Innenwandungen des Becherglases ist das Auftreten unbeschlagener Stellen, durch die man beobachten kann, Glückssache. Es hat sich aber gezeigt, dass durch Verwendung eines Korkringes als Deckel unterhalb desselben eine Zone frei bleibt, die die Durchsicht gestattet. — Der Versuch braucht nur auf ungefähr 10 Minuten ausgedehnt zu werden, da der Angriff der 1 norm. *KCl*-Lösung bei der erhöhten Temperatur ein beträchtlich stärkerer ist. Zu bemerken ist noch, dass der Versuch zweckmässig bei sinkender Temperatur, also nach Abstellen der Heizung auszuführen ist, wobei das Absinken der Temperatur mit einem durch den Kork durchgeführten Thermometer zu beobachten ist.

Lässt man nur solche Versuche zu, bei denen eine Ausbreitung des Tropfens nicht eingetreten ist, so zeigt sich, dass die ganze vom Tropfen berührte Fläche gleichmässig angegriffen wird, wie dies aus den Fig. 4 und 5 zu ersehen ist.

Es erscheint mir hiermit trotz der gegenteiligen Versuche Herrn SCHIKORRS, welche wohl mit sich ausbreitenden Tropfen angestellt sein mögen, erwiesen, dass der zentrale Fleck bei dem Tropfenversuch nur auf Strömungserscheinungen zurückzuführen ist, die in der Verdunstung des Wassers ihre Ursache haben.

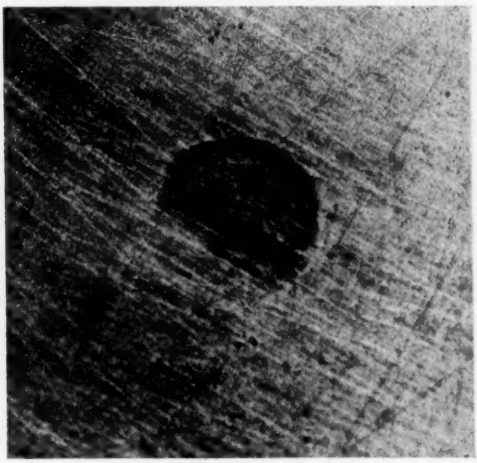

Fig. 4.

Dieser Befund deckt sich mit früheren Beobachtungen von Herrn E. MAASS und mir. Wir fanden nämlich, dass auch unter Stickstoff ein Tropfen mit sauerstoffgesättigter *KCl*-Lösung das zentrale Ätzbild ergibt, während das umgekehrte Bild in diesem Falle zu erwarten gewesen wäre. Wir widerlegten hierdurch die rechnerische Annahme Herrn EVANS, dass das zentrale Ätzbild in gleichem Falle (d. h. mit einer an Sauerstoff gesättigten Lösung) unter Luft, wie wir dies zuerst untersucht hatten, deshalb auftrete, weil der Sauerstoff in der Lösung sehr schnell verbraucht werde und damit wieder der gewöhnliche Zustand eintrete, dass nämlich die Belüftung am Rande durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft eine stärkere sei als im Innern des Tropfens[1]).

[1]) E. MAASS und E. LIEBREICH, Korrosion und Metallschutz **6**, 105. 1930.

Dass unter Chlorid-Chromatlösungen, solange sie noch passivierend wirken und demnach Korrosionsprodukte sich nicht bilden können, keine Korrosionsbilder Evansscher Art entstehen können (d. h. zentraler Ätzfleck bei Tropfen und unangegriffene Linie unterhalb des Flüssigkeitsspiegels), darauf haben Herr Maass und ich, indem wir dies experimentell nachprüften, bereits früher hingewiesen[1]). Wir vermögen hierin keinen Beweis für die Richtigkeit der Belüftungstheorie zu erblicken.

Um aber auch noch auf andere Weise zeigen zu können, dass Strömungen zu einem zentralen Ätzfleck führen müssen, wofern sie

Fig. 5.

bewirken, dass sich die Korrosionsprodukte zentral ablagern, habe ich noch folgenden Versuch ausgeführt: Auf dem Boden eines Becherglases befand sich eine Platte in einer mit Phenolphthalein und Ferricyankalium versetzten 1 norm. *KCl*-Lösung. Die Flüssigkeit wurde mit einem Rührer mit 25 Umdrehungen in der Minute gerührt. Hierbei wurden die Korrosionsprodukte in spiralenförmiger Bahn nach der Mitte der Platte getrieben, und lagerten sich dort in einer sich mit der Zeit immer mehr verbreiternden kreisförmigen Fläche ab. Nach Abspülen der Platte war die Mitte der Platte stets deutlich angeätzt, mitunter zeigten sich auch die Bahnen, welche zur Mitte führten, stark angeätzt; die übrigen Teile der Platte waren stets blank

[1]) E. Mass und E. Liebreich, Korrosion und Metallschutz **6**, 52. 1930.

Fig. 6.

Fig. 7.

geblieben. Die wiedergegebenen Photographien (Fig. 6 und 7) zeigen die so erhaltenen Ätzfiguren. Man wird nicht behaupten können, dass der zentrale Ätzfleck hierbei durch ungleiche Belüftung zu Beginn des Versuches entstanden ist. Das Ätzbild ist vielmehr lediglich durch die den Korrosionsprodukten aufgezwungene Fliessrichtung entstanden.

Lösungsversuch. Auf den von Herrn SCHIKORR beschriebenen Versuch werde ich in einer besonderen Veröffentlichung näher eingehen, da ich ihn zum Ausgangspunkt einer eingehenden Untersuchung über das Verhalten des Eisens als Gas- und Metallelektrode gemacht habe. Es ist zutreffend, dass das Eisen in einer $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure ein edleres Potential als in einer um weniges schwächeren Säure aufweist. Somit kann die Ursache des stärkeren Angriffes unter dem Glaspulver die Abstumpfung der Säure durch erschwerte Diffusion sein. Andererseits tritt erfahrungsgemäss ja auch bei der Korrosion des Eisens in Wasser oder in neutralen Lösungen an denjenigen Stellen ein stärkerer Angriff des Eisens auf, die mit dem Glase in Berührung kommen. Dort soll der behinderte Luftzutritt Schuld an diesem Verhalten haben. Herr SCHIKORR nimmt also offenbar in beiden Fällen zwei verschiedene Ursachen an. Dies scheint mir nicht zugunsten der von ihm unterstellten Erklärungsmöglichkeit meines Versuches zu sprechen[1]).

Zusammenfassung.

In Fortsetzung einer früheren Arbeit[2]) wird durch eine Reihe neuerer Versuche die Richtigkeit der Belüftungstheorie der Korrosion erneut in Zweifel gezogen.

Alle Versuche sprechen dafür, dass die (durch die Wirksamkeit von Lokalelementen) entstehenden Korrosionsprodukte, unabhängig von dem veredelnden Einfluss des Sauerstoffs, das Korrosionsbild bestimmen.

Bei dem Korrosionsbild an Platten, welche in eine Flüssigkeit ganz oder nur teilweise eintauchen, spielt ein etwaiges Konzentrationsgefälle des Sauerstoffs längs der Platte keine Rolle. Insbesondere

[1]) Inzwischen ist ein analoger Versuch unter Verwendung einer $^1/_{1000}$ norm. H_2SO_4 ausgeführt worden. Auch hierbei zeigte sich das Eisen unter dem Glaspulver bedeutend stärker angeätzt. In diesem Falle kann die Erklärung Herrn SCHIKORRs nicht zutreffen, da Verringerung der Acidität bei dieser Konzentration keine Verunedelung herbeiführt. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **155**, 123. 1931.

bei nur teilweise eintauchenden Platten hat die dort schärfer ausgebildete unangegriffene Zone nicht ihre Ursache in einer stärkeren Belüftung, sondern in Strömungserscheinungen, zu denen vermutlich noch Auswirkungen der Oberflächenspannung hinzutreten.

In einer mit Wasserdampf gesättigten, aber sauerstoffhaltigen Atmosphäre tritt kein zentraler Ätzfleck beim Tropfenversuch auf, wenn der Versuch so ausgeführt wird, dass der Tropfen sich nicht gleichzeitig ausbreitet.

Auch durch Rühren der Flüssigkeit kann ein zentrales Ätzbild auf Platten von Eisen hervorgebracht werden. Nur der Verlauf der Korrosionsprodukte bestimmt auch hier das Korrosionsbild.

Berlin, Chemisch-Technische Reichsanstalt, Abt. für Metallchemie.

Allotropie bei Flüssigkeiten. II.

Von

A. Smits.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 3. 32.)

In dieser Abhandlung wird gezeigt, dass, wenn die von WOLFKE und MAZUR untersuchten Substanzen wirklich einen Umwandlungspunkt in der flüssigen Phase besitzen, die Resultate aus theoretischen Gründen jedenfalls durch Verunreinigungen beeinflusst sein müssen.

1.

Im Anschluss an die vorangehende Abhandlung über denselben Gegenstand[1]) will ich hier die in der letzten Zeit erhaltenen experimentellen Ergebnisse, welche vielleicht auf einen Umwandlungspunkt bei Flüssigkeiten hinweisen, etwas näher betrachten.

Ich will hier einen Augenblick voraussetzen, dass wirklich bei einigen Flüssigkeiten eine Umwandlung der einen flüssigen Phase in eine andere flüssige Phase stattfindet. Lassen wir dann die möglichen metastabilen Gleichgewichte fort, so hat die P, T-Figur des vollkommen reinen Stoffes für den Fall von Enantiotropie in dem flüssigen Zustand folgende Gestalt.

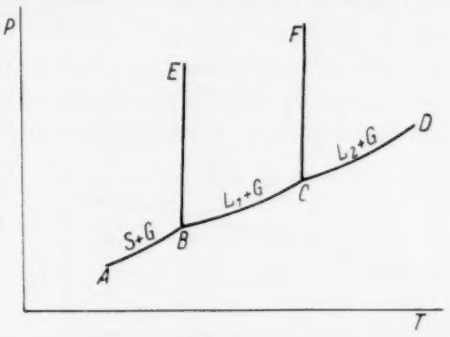

Fig. 1.

Wie schon in der früheren Abhandlung gezeigt wurde, sind dann noch zwei Fälle zu unterscheiden, weil, nach der Theorie der Allotropie, die oberhalb des Umwandlungspunktes C stabile flüssige Phase in bezug auf die unterhalb des Umwandlungspunktes stabile flüssige Phase, mehr oder weniger von der höchst schmelzenden Pseudokomponente enthalten kann.

2.

Zur Bestimmung des Umwandlungspunktes einer Flüssigkeit kann man natürlich prinzipiell jede Methode anwenden, welche zur Bestimmung des Umwandlungspunktes eines festen Körpers angewandt

[1]) Akad. Amsterdam Versl. **1912**, 418. Z. physikal. Ch. (A) **153**, 287. 1931.

worden ist. Im allgemeinen kann dazu das Studium jeder physikalischen Grösse in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur oder des Druckes dienen. Studiert man den Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen, so beobachtet man, dass die Umwandlung sich bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vollzieht. Die Umwandlung findet also in der P-, T-Darstellung in einem Punkt statt.

Studiert man aber eine andere physikalische Grösse, wie z. B. die Dielektrizitätskonstante, so wird obengenannte Umwandlung, ebenso wie die Umwandlung von der einen festen Phase in eine andere feste Phase, oder wie die Schmelzung sich auf eine andere Weise manifestieren, weil die Grösse der Dielektrizitätskonstanten der zwei flüssigen Phasen bei der Umwandlungstemperatur sich sprungweise ändert. Vollkommen dasselbe gilt natürlich für den Fall, dass man die molekuläre Refraktion, das Volumen, Dichte usw. studiert.

Wählen wir zuerst die Dielektrizitätskonstante E, dann ist es einleuchtend, dass die E, T-Figur, bezüglich der Richtung des Sprunges, zu zwei verschiedenen Typen wird gehören können, welche hier unten in Fig. 2 und 3 schematisch angegeben sind.

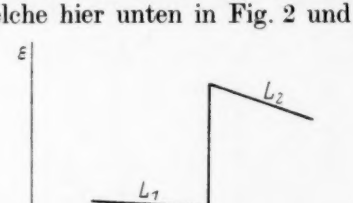

Fig. 2.

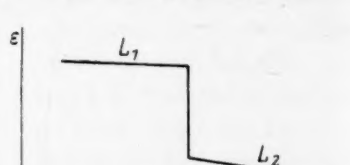

Fig. 3.

In diesen Figuren ist vorausgesetzt, dass der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante für beide flüssigen Phasen negativ ist.

Stellt man statt der Dielektrizitätskonstante die Dichte als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck dar, so kann man ähnliche Figuren erwarten, weil die Dichten der koexistierenden flüssigen Phasen bei der Umwandlungstemperatur verschieden sind.

3.

Lassen wir die bei dem Studium des flüssigen Heliums von Keesom und Wolfke[1]) erhaltenen Ergebnisse ausser Betracht, weil, wie

[1]) Keesom und Wolfke, Akad. Amsterdam Versl. **37**, 533. 1928. C. r. **185**, 1465. 1927. Nature **122**, 847. 1928. Natuurwet. Tijdschr. **11**, 65. 1929. Comm. Leiden Nr. **192**, 3.

KEESOM und CLUSIUS[1]) berichten, die Diskussion ihrer Messungen noch nicht abgeschlossen ist, so ist zu bemerken, dass schon in der Arbeit von ISNARDI[2]) über die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten in ihrer Temperaturabhängigkeit deutliche Andeutungen für eine steil verlaufende Kontinuität oder für eine Diskontinuität in den flüssigen Phasen zu finden sind. MAZUR[3]) bestimmte darauf die Änderung der Dielektrizitätskonstante von Äthyläther mit der Temperatur, welche schon von ISNARDI gemessen wurde, mit grösserer Genauigkeit und fand dabei folgendes (siehe Fig. 4).

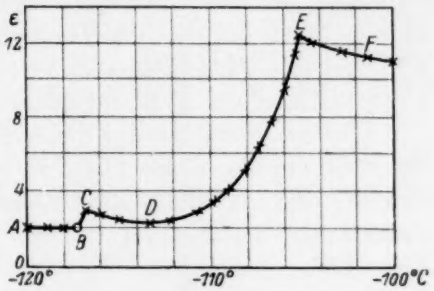

Fig. 4.

AB bezieht sich auf den festen Zustand, *BC* gibt die Änderung bei der Schmelzung und in *E* wird die Kurve *CDE* von einer zweiten mit einem entgegengesetzten Temperaturkoeffizienten geschnitten.

Anschliessend bestimmten WOLFKE und MAZUR[4]) die Erhitzungskurve von flüssigem Äther und fanden dann, dass bei $-105{\cdot}4°$ eine zwar kleine doch deutliche Verzögerung in der Temperatursteigerung eintritt. In Zusammenhang mit den vorangehenden Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante schliessen sie dann, dass hier eine Umwandlung von der einen in eine andere flüssige Phase auftritt.

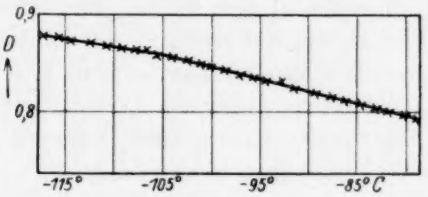

Fig. 5.

Schliesslich wurde von MAZUR[5]) noch die Dichte als Funktion der Temperatur bestimmt und dabei wurden Resultate erhalten, welche er in der folgenden Darstellung wiedergegeben hat. Das Resultat ist auch hier (siehe Fig. 5) wieder zwei praktisch gerade Linien, welche sich bei $-105{\cdot}4°$ schneiden.

Ähnliche Resultate wurden von MAZUR und WOLFKE[6]) bei Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff erhalten.

---

[1]) KEESOM und CLUSIUS, Naturw. **19**, 462. 1931. [2]) ISNARDI, Z. Physik **9**, 153. 1922. [3]) MAZUR, Nature **126**, 684. 1930. [4]) WOLFKE und MAZUR, Nature **126**, 684. 1930. [5]) MAZUR, Nature **127**, 270. 1931. [6]) MAZUR und WOLFKE, Nature **126**, 993. 1930.

4.

MAZUR und WOLFKE meinen aus den von ihnen erhaltenen Resultaten schliessen zu müssen, dass bei den untersuchten sogenannten einfachen Stoffen zwei verschiedene flüssige Phasen auftreten, welche sich reversibel ineinander umwandeln können. Diese Umwandlung ist dann natürlich eine diskontinuierliche und bei der näheren Betrachtung dieser Phasenumwandlung ist die Theorie des heterogenen Gleichgewichts unser zuverlässiger Führer, von welchem Umstand man sich nicht genügend Rechenschaft gegeben hat.

Wie schon am Anfang dieser Mitteilung gesagt, müssen bei der Umwandlung der einen Phase in eine andere Phase eines reinen Stoffes die physikalischen Grössen, wie Dielektrizitätskonstante, dielektrische Polarisation, Dichte usw. sich sprungweise ändern. Eine Linie, welche die Dielektrizitätskonstante, die dielektrische Polarisation, die Dichte usw. als Funktion der Temperatur darstellt, muss also sowohl bei der Temperatur einer Umwandlung in die feste Phase als bei der Schmelztemperatur und ebenso bei der Temperatur einer Umwandlung in die flüssige Phase eine sprungweise Änderung zeigen.

Die graphische Darstellung muss also bei der genannten Temperatur zwei Werte der betrachteten Eigenschaft aufweisen, welche sich auf die zwei hier koexistierenden Phasen beziehen. Es ist natürlich möglich, dass bei den hier untersuchten Stoffen die koexistierenden flüssigen Phasen in der Dichte sehr wenig verschieden sind, so dass nur eine äusserst empfindliche Methode diese Unterschiede aufweisen kann, aber die Dielektrizitätskonstante und die dielektrische Polarisation hätten doch sicherlich diese Sprünge zeigen müssen.

Vorausgesetzt also, dass die hier erwähnten Flüssigkeiten in der Tat eine diskontinuierliche Änderung erleiden, d. h. dass sie die Erscheinung von Enantiotropie im flüssigen Zustand zeigen, so sind die gegebenen E, T-, Pol, T- und im Prinzip auch die D, T-Figuren, für den Fall, dass man mit reinen Stoffen zu tun hat, im Gegensatz zu der Theorie des heterogenen Gleichgewichts.

Man kommt also zu dem Schluss, dass entweder die gefundenen Änderungen nicht diskontinuierlich sind, was sicherlich noch nicht ausgeschlossen ist, oder dass die studierten Substanzen nicht rein waren. Wie dem auch sei, die Reinheit der studierten Stoffe lässt sich sicherlich bezweifeln. Äther und Schwefelkohlenstoff sind ziemlich leicht rein darzustellen, aber schwierig ist es diese Stoffe während

des Experiments bei den niedrigeren Temperaturen vollkommen wasserfrei zu behalten. Nitrobenzol ist nicht leicht in vollkommen reinen Zustand zu erhalten und das von MAZUR benutzte Präparat war ohne Zweifel nicht rein, denn er sagt ausdrücklich, dass der Schmelzpunkt 5·5° C war, während ein solches Präparat in meinem Laboratorium durch fraktionierte Kristallisation weiter gereinigt werden konnte, wonach das Präparat einen wirklich konstanten Schmelzpunkt von 5·85° zeigte. MASSON[1]) kommt zu demselben Schluss. Dass MAZUR bei der Bestimmung der Erwärmungskurve fand, dass die Temperatur 5 Sekunden bei 5·5° konstant blieb, weist also auf einen Widerspruch hin.

Eine Verunreinigung der Präparate würde die von WOLFKE und MAZUR erhaltenen Ergebnisse völlig erklären können. Hat man eine Substanz, welche einen Umwandlungspunkt in der flüssigen Phase zeigt, und diese Substanz nimmt ein wenig Wasser auf oder es wird ein wenig eines anderen Stoffes B zugefügt, so bekommt man ein binäres System und man hat zu untersuchen, welche Erscheinungen man dann bei sehr kleinen Konzentrationen an B schon erwarten kann. Wie in einer anderen Abhandlung gezeigt werden wird, gehen in diesem Fall vom Umwandlungspunkt P der reinen Komponente A zwei Linien PR und PQ aus, welche hier in nebenstehender Fig. 6 nach niedrigeren Temperaturen gehen und die Koexistenz zwischen den zwei flüssigen Phasen im binären System angeben. Wenn z. B. die Zusammensetzung der mit B verunreinigten Substanz x_1 ist, so zeigt diese T, X-Figur, dass die flüssige Phase L_1 bei m anfängt sich in die flüssige Phase L_2 umzuwandeln und dass diese Umwandlung erst bei n beendet ist. Die Umwandlung verläuft jetzt über einen Temperaturtrajekt und damit ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften nicht sprungweise bei einer Temperatur, sondern über diesen Temperaturtrajekt, welcher kürzer sein wird, je nachdem die Substanz A weniger verunreinigt ist. Wählen wir zur Verdeutlichung z. B. Äther, so wird, wenn in der Tat eine Phasenumwandlung im flüssigen Zustand auftritt, die E, T-Figur von vollkommen reinem Äther (also

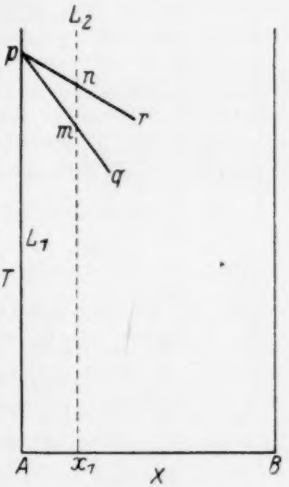

Fig. 6.

[1]) MASSON, Nature **128**, 726. 1931.

auch vollkommen wasserfrei) sein, wie in Fig. 7 oder in Fig. 8 schematisch angegeben ist. In Fig. 7 besitzt die flüssige Phase L_1 keinen Minimum-E-Wert, was in Fig. 8 wohl der Fall ist.

Bezüglich den *Pol*, T- und D, T-Figuren ist Analoges zu bemerken, so dass ein weiteres Eingehen darauf hier unterlassen werden kann.

In dieser Abhandlung ist vorausgesetzt, dass die von WOLFKE und MAZUR untersuchten Substanzen wirklich einen Umwandlungspunkt in der flüssigen Phase besitzen, und es wurde gezeigt, dass in diesem Falle die Resultate jedenfalls durch Verunreinigungen beeinflusst sein müssen. In der nächsten Abhandlung werden wir zeigen,

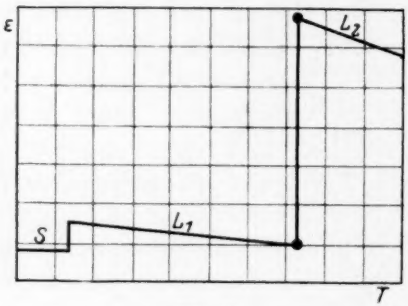

Fig. 7.

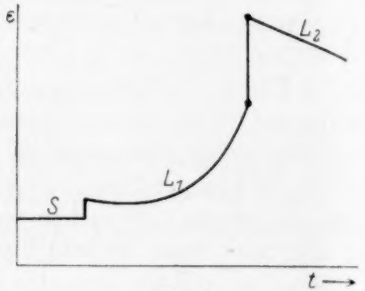

Fig. 8.

dass eine Verunreinigung, wenn sie etwas grösser ist als angenommen war, selbst das ganze Phänomen hat vortäuschen können und unsere an Nitrobenzol ausgeführten Untersuchungen haben in der Tat gezeigt, dass die reine trockne Substanz keinen Umwandlungspunkt in der flüssigen Phase besitzt.

Weiter will ich noch bemerken, dass es in Zusammenhang mit der Theorie der Allotropie eine interessante Aufgabe ist, die RAMAN-Spektra ein wenig unterhalb und ein wenig oberhalb eines Umwandlungspunktes der flüssigen Phase aufzunehmen und zu untersuchen. Diese Untersuchungen sind schon in meinem Laboratorium im Gange.

In einer anderen Abhandlung werde ich die binären Systeme, deren eine Komponente „Enantiotropie" in dem flüssigen Zustand zeigt, thermodynamisch betrachten, um danach zu den binären Systemen von Komponenten, welche beide einen Umwandlungspunkt im flüssigen Zustand zeigen, überzugehen.

Amsterdam, Laboratorium f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
22. März 1932.

Allotropie bei Flüssigkeiten. III.

Von

A. Smits und H. Gerding.

(Nach Versuchen mit den Herren F. W. Broekman und W. C. Stapper.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 3. 32.)

Es ist eine neue automatische Temperaturregulierungseinrichtung beschrieben, mit welcher man leicht eine Temperaturkonstanz von 0·0005° erreichen kann. — In einem Thermostat, mit dieser Einrichtung versehen, ist Nitrobenzol dilatometrisch untersucht, ohne dabei die geringste Andeutung für einen Umwandlungspunkt in dem flüssigen Zustand zu finden. Es wird gezeigt, dass eine Spur Wasser das ganze von Wolfke und Mazur beobachtete Phänomen hat verursachen können, und dass es nicht als ausgeschlossen betrachtet werden kann, dass die analoge Erscheinung, bei Äther und Schwefelkohlenstoff beobachtet, auf dieselbe Weise erklärt werden muss. — Weiter wurde noch Essigsäure zwischen 15° und 19° und Wasser zwischen 3° und 5° untersucht, doch auch hier wurden keinerlei Andeutungen für einen Umwandlungspunkt im flüssigen Zustand gefunden.

1.

In der zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand[1]) ist vorausgesetzt, dass wirklich schon einige Flüssigkeiten gefunden sind, welche eine Umwandlung von der einen flüssigen Phase in eine andere flüssige Phase zeigen. Dabei wurde dargetan, dass, wenn dem so ist, die von Wolfke und Mazur erhaltenen Ergebnisse in Widerspruch mit der Theorie des heterogenen Gleichgewichts sind, und dass ihre Figuren vermuten lassen, dass sie nicht mit vollkommen reinen Substanzen, sondern mit einigermassen verunreinigten Stoffen, also mit Gemischen, arbeiteten.

Inzwischen haben wir mit grosser Genauigkeit reines, trocknes Nitrobenzol dilatometrisch von 6° bis zu 11° untersucht, wobei in Widerspruch mit den Resultaten von Wolfke und Mazur eine vollkommen kontinuierliche Volumenänderung gefunden wurde. Diese Sachlage zwingt uns etwas näher auf das Experiment einzugehen.

Es wurde ein Thermostat mit einer neuen äusserst empfindlichen, tadellos automatisch arbeitenden Temperaturregulierungseinrichtung benutzt, welche eine Temperaturkonstanz von 0·0005° verbürgt.

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **160**, 225. 1932.

Diese Einrichtung wurde nach Angaben von dem ersten von uns, von dem Chef-Meistermechaniker dieses Laboratoriums, Herrn J. PATER, angefertigt.

Sie ist in folgender Weise zusammengestellt:

In dem Thermostat befinden sich ein Platinwiderstandsthermometer von ungefähr 60 Ohm Widerstand bei Zimmertemperatur und eine Spirale von Konstantandraht, der bei Zimmertemperatur denselben Widerstand besitzt. Beide Drahtwiderstände sind mit zwei Konstantanspulen von 100 Ohm und einem ausgespannten Konstantandraht von 100 cm Länge in bekannter Weise in eine WHEATSTONE-Brücke mit Galvanometer geschaltet[1]).

Der Erwärmungsstrom des Bades kann nun nach Belieben mittels eines starken Lichtbündels, das von dem Galvanometerspiegel nach einem Hohlspiegel[2]) reflektiert und auf eine lichtelektrische Zelle geworfen wird, ein- oder ausgeschaltet werden. Der lichtelektrische Strom dieser Zelle wird nämlich verstärkt und dieser verstärkte Strom schaltet den Erwärmungsstrom mittels eines neuen Vakuumrelais ein oder aus[3]).

Das eigentliche Relaisschema mit Photozelle und Verstärkungslampe ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die lichtempfindliche Oberfläche der Vakuumphotozelle von Philips (Typus 3512) ist mit dem Gitter einer Verstärkungslampe (A 415 der Firma Philips) verbunden. Fällt Licht auf die Photozelle, so ändert sich das Gitterpotential der Verstärkungsröhre (es wird positiver) und der Anodenstrom der Röhre nimmt zu[4]). In dem Anodenkreis der Elektronenröhre, A 415, befinden sich eine Drahtspule des Relais 2 von 3200 Ohm, ein regulier-

[1]) Die Konstantanspirale zeigt beinahe keine Änderung des Widerstands mit der Temperatur. Das Galvanometer ist ein Drehspulgalvanometer von Siemens & Halske.
[2]) Mikroskopspiegel, Brennweite ungefähr 6 cm.
[3]) Während unsere Apparatur schon in Betrieb genommen war, erschienen oder kamen zu unserer Kenntnis einige Mitteilungen von Forschern, die dasselbe Prinzip bei Benutzung von Relais anderer Konstruktion angewandt haben. W. C. EICHELBERGER, J. Am. chem. Soc. **53**, 2025. 1931. L. BERGMANN, Physikal. Z. **32**, 688. 1931. J. C. SOUTHARD und D. H. ANDREWS (J. Franklin Inst. **207**, 323. 1929) arbeiteten mit Widerstandsverstärkung.
[4]) Der Kreis des Gleichstromes durch das Gleichrichterrohr 373 geliefert, ist überbrückt von einem Widerstand von 20000 Ohm, welcher einerseits die Stabilisierung bewirkt und andererseits durch Abzweigung in der Mitte für die Spannung der Photozelle Sorge trägt. In demselben Stromkreis ist für die negative Gitterspannung ein regulierbarer Widerstand von 2000 Ohm angebracht. Durch letzteren Widerstand ist die richtige Einstellung auf äusserst einfache Weise zu erreichen.

barer Widerstand von maximal 10000 Ohm und ein Milliamperemeter mit einem Bereich bis zu 10 mA.

Das Relais aus Glas, durch den Meister-Glasbläser dieses Laboratoriums, J. GUNTER, angefertigt, hat an seinem oberen Ende ein Rohr von 8 mm Weite und 40 mm Länge, um welches eine Spule von 3200 Ohm Widerstand, auf Holz gewickelt, geschoben ist. Der Unterbrecher dieses Vakuumrelais besteht aus vier Eisendrähten, jeder 84 mm lang und 0,6 mm dick, die oben über eine Länge von 44 mm[1]) umeinander gedreht sind. Drei dieser Drähte machen elektri-

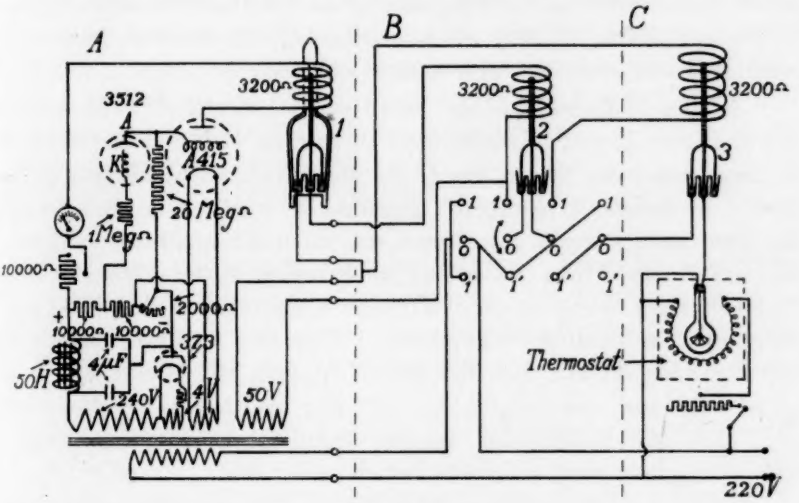

Fig. 1.

schen Kontakt mit Quecksilber in der Glasbirne, während der vierte Draht, der sich in der Mitte der drei anderen befindet, mit Quecksilber Kontakt macht, das sich in einem kleinen zentral eingeschmolzenen Röhrchen befindet. Wenn nun die Spule stromlos ist, so befindet sich der Eisendrahtschalter in seinem niedrigsten Stand und das Quecksilber in der Birne und in dem Rohr stehen miteinander in leitender Verbindung, wodurch ein zweiter Stromkreis geschlossen ist. Führt man einen Strom von 6 mA durch die Spule, so bleibt der Schalter noch in Ruhe, doch bei einer Zunahme der Stromstärke von nur 10%, also 0·6 mA, wird der Schalter elektromagnetisch nach

[1]) Das Totalgewicht soll möglichst klein gehalten werden und beträgt in unserem Relais nur 701 mg.

oben gezogen und der Strom, der von dem Relais geschlossen wird, ist unterbrochen. In der gezeichneten Apparatur arbeitet der Schalter des Relais durch den Anodenstrom der Verstärkungsröhre, der durch den Einfluss einer Beleuchtung der Photozelle einen so grossen Wert bekommt, dass der Schalter nach oben gezogen und der Strom in dem Relaiskreis ausgeschaltet wird.

Der Erwärmungsstrom des Thermostaten ist nicht unmittelbar in diesem Kreise aufgenommen: 1. weil in dem Relais zwischen den Eisenspitzen und dem Quecksilber ein starkes Funken auftreten würde[1]), wodurch die Wirkung des Relais über längere Zeiten weniger Sicherheit bietet; 2. weil wir mit dem Lichtstrahl den Hauptstrom nach Belieben aus- oder einschalten wollten.

Zu diesem Zweck sind mit dem beschriebenen Teil *A* der Apparatur die Teile *B* und *C* verbunden, enthaltend Relais 2 und Relais 3, so dass, wenn der Strom durch das Relais 1 unterbrochen wird, der Strom in Relais 2 plötzlich[2]) geschlossen wird. Eine Beleuchtung der Photozelle stimmt also überein mit einem Stromschluss in Relais 2 und mit einem Öffnen des dritten Stromkreises mittels Relais 3. Nach Belieben kann man nun die elektrische Erwärmung unmittelbar auf 2 oder auf 3 umschalten. Ein grosser Vorteil des Apparats ist, wie aus der Figur ersichtlich, dass der ganze Apparat mit Wechselstrom gespeist wird und also unmittelbar mit dem städtischen Wechselstromnetz (220 Volt) verbunden werden kann, ohne dass irgendwelche Akkumulatoren oder Anodenbatterien nötig sind.

Für Temperaturen über 16° wird der Thermostat mittels einer Widerstandsspirale, wodurch Strom geführt wird, erwärmt. Der Erwärmungsstrom wird mit Hilfe eines parallel gestellten Lampenwiderstands so geregelt, dass die Abkühlung durch die etwas kältere Umgebung (bei Zimmertemperatur wird noch mit Wasser gekühlt, wozu ein verzinntes Kühlrohr in dem Thermostat anwesend ist) sehr wenig stärker ist als die Erwärmung durch den Strom.

Parallel zu diesem Hauptstrom wirkt aber auch noch ein Strom (eine Glühlampe), der mittels der Relaisvorrichtung eingeschaltet wird und dessen Wärmeabgabe (Nebenerwärmung) genügend ist, um den Thermostat auf eine höhere Temperatur zu bringen. Um den

---

[1]) Der Anodenstrom nimmt bei Beleuchtung der Photozelle langsam an Grösse zu, das Heben des Schalters geht nicht plötzlich. [2]) So dass kein Funken entsteht.

Thermostat auf eine bestimmte Temperatur zu erhitzen, wird nun das Wasser erst auf die ungefähre Temperatur erwärmt und der Schleifkontakt auf dem Messdraht der WHEATSTONE-Brücke so gestellt, dass bei eingeschalteter Akkumulatorenbatterie das Lichtbild des Galvanometers auf den Hohlspiegel fällt und der Galvanometerzweig also stromlos ist. Fällt das Licht auf den Hohlspiegel, so wird bei Einschaltung auf Relais 2 die Nebenerwärmung ausgeschaltet. Das Bad kühlt etwas ab, das Lichtbild verschiebt sich durch eine kleine Drehung des Galvanometerspiegels, die Photozelle wird nicht mehr beleuchtet und die Nebenerwärmung wird wieder eingeschaltet. Bei gutem Rühren ist diese Erwärmung alle 2 Sekunden 1 und 2 Sekunden ausgeschaltet. Die Temperaturschwankungen sind dabei ausserordentlich gering, nämlich weniger als 0·0005°. Für Temperaturen niedriger als Zimmertemperatur wird mittels Wasser (eventuell vorgekühlt in Eis) gekühlt.

2.

In diesem Thermostat wurden folgende Versuche ausgeführt. Es wurden zwei Dilatometer von verschiedener Empfindlichkeit benutzt. Die weiten Gefässe waren ungefähr gleich gross (70 cm^3), aber die Kapillaren waren von verschiedenem Durchmesser (1·2 mm und 0·7 mm).

Das Nitrobenzol, mit welchem die Dilatometer gefüllt wurden, war erhalten durch das reinste käufliche Produkt mit einem Schmelzpunkt von etwa 5·5°, mehrere Male einer fraktionierten Kristallisation zu unterwerfen, darauf mit P_2O_5 zu trocknen und schliesslich im Vakuum von dem P_2O_5 abzudestillieren. Das so entstandene trockne reine Produkt zeigte einen konstanten Schmelzpunkt von 5·85°, während MAZUR eine 0·35° niedrigere Schmelztemperatur angibt.

Die Messungen erstreckten sich über ein Temperaturgebiet von 6° bis zu 11°. Bei jeder Temperatur wurde, um von der Konstanz der Temperatur des Nitrobenzols, dass eine schlecht leitende Flüssigkeit ist, sicher zu sein, mindestens 1 Stunde lang beobachtet.

Die Messungen wurden in der Nähe der von MAZUR und WOLFKE angegebenen Umwandlungstemperatur (9·5°) bei Intervallen von 0·1° ausgeführt. Die Resultate sind in Fig. 2, worin die für den Temperaturunterschied zwischen Flüssigkeit und Zimmertemperatur korrigierten Längen der Flüssigkeitssäule bei den verschiedenen Messtemperaturen angegeben sind, wiedergegeben.

In Widerspruch zu den Resultaten von MAZUR und WOLFKE erhielten wir vollkommen gerade Linien, also keinerlei Indikation für eine Umwandlung in den flüssigen Zustand.

Dieses Resultat ist vollkommen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, welche vor kurzem von MASSEY, WARREN und WOLFENDEN[1]) publiziert worden sind.

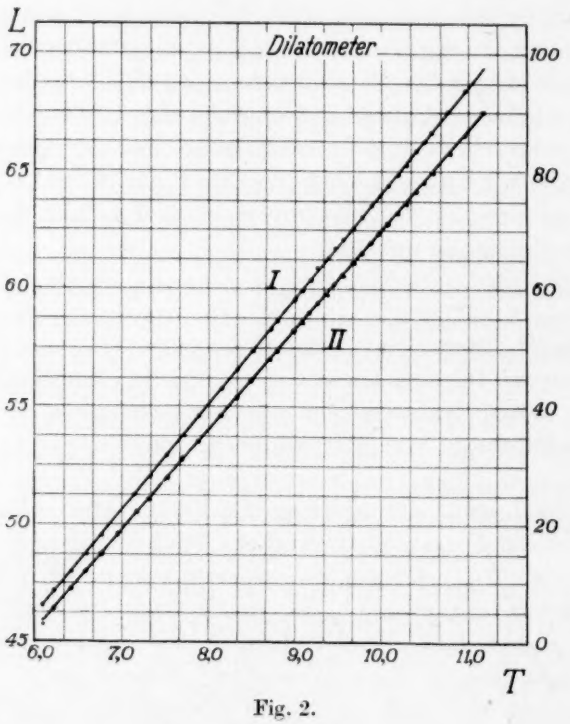

Fig. 2.

Nun lässt die folgende P, T-Fig. 3 sehen, dass, wenn bei unseren Versuchen die feste Phase zufälligerweise immer erst im metastabilen Schmelzpunkt F schmolz, wobei sich dann die flüssige Phase L_2 bildete, natürlich nicht eine Umwandlung in H auftreten konnte, weil die flüssige Phase L_2 schon existierte.

Um zu untersuchen, ob sich hier wirklich diese grosse Zufälligkeit vortat, haben wir den folgenden Versuch ausgeführt.

[1]) MASSEY, WARREN und WOLFENDEN, J. chem. Soc. London **1932**, 91.

Ein Präparat Nitrobenzol, das kurze Zeit mittels Calciumchlorid getrocknet worden war und den Schmelzpunkt 5·5° zeigte, wurde bis zu Zimmertemperatur erhitzt. Nach 15 Minuten wurde die Flüssigkeit vorsichtig bis zu 3° gekühlt und darauf mit einem Kristall eines mittels P_2O_5 stark getrockneten Präparats, welches erst bei 5·85° schmolz, geimpft. Wäre das Schmelzen bei 5·5° eine Zufälligkeit gewesen, so hätte nach dieser Impfung, während der Erstarrung, die Temperatur der Masse bis zu 5·85° steigen sollen. Sie stieg aber nur bis zu 5·5°, woraus folgt, dass dieser Rettungsversuch ein vollkommen negatives Resultat lieferte. Wir kommen also zu dem Schluss, dass ein Umwandlungspunkt in der flüssigen Phase nicht besteht und ein Präparat von Nitrobenzol, das niedriger als 5·85° schmilzt, verunreinigt sein muss, und weil diese Substanz sehr hygroskopisch ist, liegt es auf der Hand zu vermuten, dass das Präparat von MAZUR, welches bei 5·5° schmolz, eine Spur Wasser enthielt.

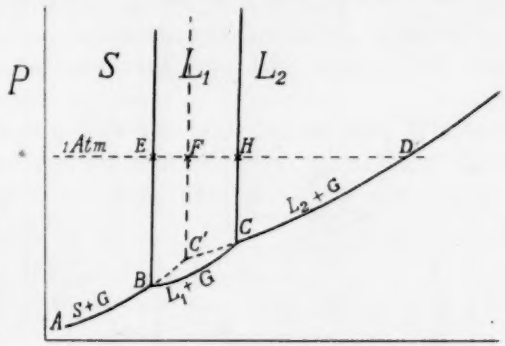

Fig. 3.

Und jetzt haben wir zu untersuchen, ob diese kleine Verunreinigung mit Wasser Erscheinungen veranlassen kann, wie von WOLFKE und MAZUR beobachtet sind. Dazu lässt sich dann bemerken, dass das System Wasser—Nitrobenzol die Erscheinung der Entmischung in dem flüssigen Zustand zeigt und dass die Dreiphasenlinie für L_1+L_2+G der Dreiphasenlinie für $S_{\text{Nitrob}}+L+G$ begegnet. Die T,X-Figur bei einem Druck von 1 Atm. ist in Fig. 4 schematisch angegeben.

Die Temperatur des Dreiphasengleichgewichts $S_{\text{Nitrob}}+L_2+L_1$ (B, C, D) bestimmten wir zu 5·32°. Weiter liess sich aus der Literatur[1]) die Lage der Linie CK ungefähr feststellen und aus der bekannten molekularen Gefrierpunktserniedrigung von Nitrobenzol auch die Schmelzlinie AC. Der so gefundene Schnittpunkt C sollte natürlich bei der Temperatur 5·32° liegen, welches ziemlich gut stimmte. Für die Zusammensetzung dieses Punktes C wurde auf diese Weise 99·1

[1]) DAVIS, J. Am. chem. Soc. **38**, 1170. 1916. A. CAMPETTI und C. DELAROSSO, Mem. R. Accad. Scienze Torino (2) **61**, 187. 1911.

Molproz. Nitrobenzol und 0·9 Molproz. Wasser gefunden, welches übereinstimmt mit 99·84 Gewichtsproz. Nitrobenzol und 0·16 Gewichtsproz. Wasser. Diese Lage des Systems gibt die Möglichkeit einer Erklärung der von MAZUR und WOLFKE beobachteten Erscheinung. Dazu brauchen wir nur vorauszusetzen, dass das Nitrobenzol eine sehr kleine Menge Wasser enthielt, nur ein wenig grösser als 0·16 Gewichtsproz. Denn, wenn z. B. die Zusammensetzung des Prä-

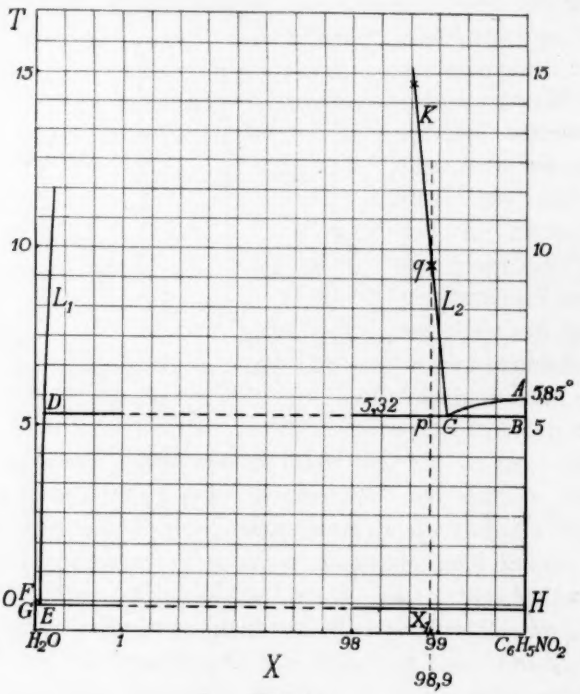

Fig. 4.

parats x_1 war, so wurde zwischen 0° und 5·32° fester Nitrobenzol mit einer Lösung, welche, wegen der äusserst geringen Löslichkeit von Nitrobenzol in Wasser, aus beinahe reinem Wasser besteht, koexistieren, und weil die Zusammensetzung x_1 so stark an der Seite des Nitrobenzols liegt, wird die genannte Lösung das kristallisierte Nitrobenzol nur ein wenig feucht erscheinen lassen.

Wenn man der Masse Wärme zuführt, wird die Temperatur steigen, bis die Temperatur 5·32° erreicht ist, denn dann bildet sich neben der wasserreichen flüssigen Phase L_1 auch die nitrobenzol-

reiche flüssige Phase L_2, so dass, weil der Druck konstant 1 Atm. ist, ein monovariantes Dreiphasensystem entsteht und also die Temperatur konstant bleibt, solange dieses Dreiphasengleichgewicht existiert. Unter Wärmeaufnahme findet aber fortwährend die Transformation $S_{\text{Nitrob}} + L_1 \rightarrow L_2$ statt, und weil die totale Zusammensetzung links von dem Punkt C liegt, wird S_{Nitrob} hier zuerst verschwinden und das monovariante Zweiphasensystem $L_1 + L_2$ übrigbleiben, dessen Temperatur bei Wärmezufuhr kontinuierlich steigt. Wenn aber der Punkt q passiert wird, wo ein Übergang aus dem heterogenen Flüssigkeitsgebiet in das homogene Flüssigkeitsgebiet auftritt, dann muss ein Knick in die Erwärmungskurve auftreten, wie dieses auch von MAZUR gefunden worden ist.

Dieses kann die Erklärung der bei Nitrobenzol von WOLFKE und MAZUR gefundenen Erscheinung sein, aber es leuchtet ein, dass bei einer etwas kleineren bzw. grösseren Verunreinigung mit Wasser nicht bei 9·5°, sondern bei etwas niedrigerer bzw. höherer Temperatur eine Diskontinuität auftreten muss. Wie es mit Äther und Schwefelkohlenstoff steht, lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Die gefundenen Linien deuten aber auch dort auf eine Verunreinigung hin, wie von einem von uns, SMITS[1]), schon gezeigt wurde. Wenn das nicht der Fall wäre, so würde man hier an der Realität eines Umwandlungspunktes in der flüssigen Phase glauben müssen. Unter den gegebenen Umständen sind wir aber verpflichtet auch hier zu untersuchen, ob eine geringe Verunreinigung, speziell durch Wasser, das gefundene Verhalten hat hervorrufen können. In dem System Äther—Wasser und Schwefelkohlenstoff—Wasser sind Äther und Wasser die niedrigst schmelzenden Komponenten und deshalb müssen wir uns hier mit dem unteren Teil des T,X-Diagramms (Fig. 5) beschäftigen.

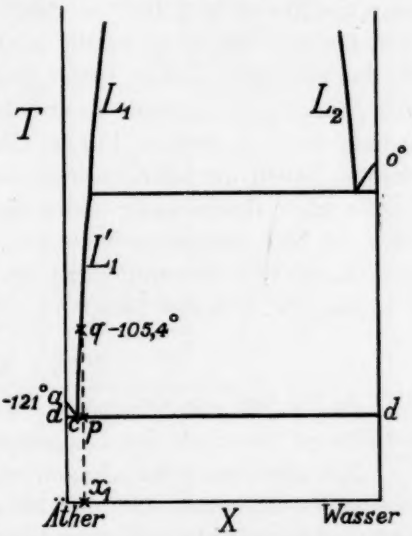

Fig. 5.

[1]) SMITS, loc. cit.

Der eutektische Punkt C fällt praktisch mit dem Schmelzpunkt a des reinen Äthers zusammen, weil Eis sich in der Umgebung von $-121°$ nur äusserst wenig in flüssigem Äther dieser Temperatur löst. Es ist darum sehr gut möglich, dass der anfangs gut getrocknete reine Äther z. B. bei der Füllung des Apparats durch Aufnahme von einer Spur Wasser aus der Atmosphäre eine Zusammensetzung x_1 bekommt, welche ein wenig rechts von dem Punkt C liegt.

In diesem Fall wird die Masse praktisch bei der Schmelztemperatur des reinen Äthers schmelzen, d. h. es bildet sich das monovariante Dreiphasengleichgewicht $S_{\text{Äther}} + L + \text{Eis}$ und unter Wärmeaufnahme findet die Transformation $S_{\text{Äther}} + \text{Eis} \rightarrow L$ statt, wobei, weil die Totalzusammensetzung rechts von dem eutektischen Punkt C liegt, der feste Äther verschwindet und das monovariante Zweiphasengleichgewicht $L + \text{Eis}$ übrigbleibt. Die Menge Eis wird aber so gering sein können, dass man sie vielleicht übersehen kann. Setzt man nun die Erwärmung fort, so steigt die Temperatur wieder kontinuierlich bis zum Punkt q, wo die letzte Spur Eis verschwindet und man in das homogene Gebiet tritt. Dieser Übergang muss einen Knick in der Temperaturzeitlinie verursachen und jede physikalische Eigenschaft wird in diesem Punkt eine diskontinuierliche Änderung erfahren. Auch die bei Schwefelkohlenstoff durch Mazur und Wolfke beobachtete Erscheinung würde sich auf diese Weise erklären können. Nur ist hier wieder zu bemerken, dass bei einer kleinen Änderung des Grades der Verunreinigung die Diskontinuität (Punkt q) bei einer tieferen bzw. höheren Temperatur auftreten muss.

3.

Bevor wir die Diskussion verfolgen, wollen wir hier noch die erhaltenen Resultate bei Essigsäure und Wasser mitteilen.

Mit den zwei schon genannten Dilatometern sind auch an reiner Essigsäure zwischen 15° und 19° sehr genaue Versuche ausgeführt. Bei graphischer Darstellung der erhaltenen Ergebnisse wurde die Fig. 6 erhalten.

Auch hier ist das Resultat also eine vollkommen gerade Linie.

Weil das spezifische Volumen des Wassers bei Temperaturerhöhung bis zu 4° abnimmt, um oberhalb dieser Temperatur, wie andere Flüssigkeiten, wieder zuzunehmen, wurde von Wasser die Erwärmungskurve zwischen 3° und 5° bestimmt. Dieser Versuch liess sich sehr einfach ausführen mittels eines grossen, 800 cm^3 reines Wasser enthaltenden

versilberten DEWAR-Gefässes. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines empfindlichen Widerstandsthermometers gemessen[1]), während bei der sehr langsamen Erwärmung möglichst schnell und gleichmässig gerührt wurde.

Das Resultat war aber, dass kein Effekt, d. h. keinerlei Abweichung gefunden wurde, welche ausserhalb des Messungsfehlers lag. Nimmt man einen Augenblick an, dass ein Effekt doch besteht, so

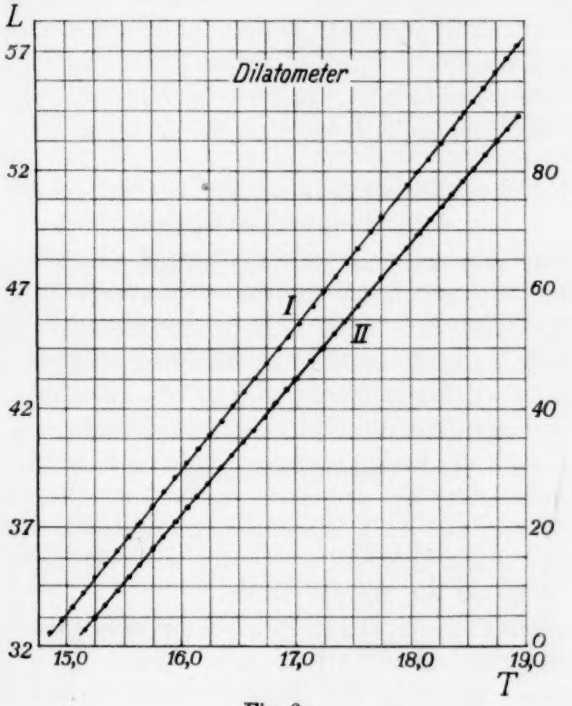

Fig. 6.

lehrt folgende Überschlagrechnung die maximale Grösse des Wärmeeffekts, welcher dann hätte auftreten können ohne von uns beobachtet zu sein.

Es ist dann zu bemerken, dass die Erwärmung so langsam erfolgte, dass sich das Lichtbild des Galvanometers in 15 Sekunden nur um 1 mm auf der Skala verschob. Die Abweichungen der regelmässigen Erwärmungskurve überschritten niemals 1 mm. Nun stimmt 1 mm

[1]) Das Widerstandsthermometer befand sich in einer gewöhnlichen WHEATSTONEschen Brücke.

der Skala mit $^1/_{400}°$ überein. Die Umwandlungswärme konnte also maximal nur soviel Calorien betragen, als nötig wäre, um 800 g Wasser $^1/_{400}°$ in Temperatur steigen zu lassen. Das ist eine Wärmemenge von 2 cal oder 0·0025 cal pro Gramm Wasser. WOLFKE und MAZUR behaupten, dass die Umwandlungswärme der einen flüssigen Phase in die andere bei Nitrobenzol 0·14 cal/g, bei Äthyläther 0·07 cal/g und bei Schwefelkohlenstoff 0·04 cal/g beträgt. Diese Werte sind also 56- bis 16mal so gross als der Effekt, welcher bei unserer Versuchsmethode noch hätte auftreten können, ohne sich bei unseren Beobachtungen zu manifestieren. Wir müssen hieraus wohl schliessen, dass es sehr unwahrscheinlich ist, dass bei der Substanz Wasser zwischen 3° und 5° ein Umwandlungspunkt in der flüssigen Phase auftritt.

4. Fortsetzung der Diskussion, die Frage einer Phasenumwandlung in dem flüssigen Zustand betreffend.

Der von WOLFKE und MAZUR[1]) gefundene abnormale Verlauf der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur bei den Flüssigkeiten Nitrobenzol, Äthyläther und Schwefelkohlenstoff stimmen mit den Resultaten von ISNARDI[2]), der Hauptsache nach, gut überein.

In Zusammenhang damit ist aber zu bemerken, dass von J. MATSUIKE[3]) 1929 ebenfalls die Dielektrizitätskonstante von Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und noch anderen Flüssigkeiten über ein grosses Temperaturgebiet gemessen wurde. Diese Messungen, welche eine Genauigkeit von 0·2% beanspruchen, zeigten aber keinerlei Andeutung von einem abnormalen Verlauf wie vor ihm ISNARDI, und nach ihm WOLFKE und MAZUR fanden.

Nun scheint es wohl sicher, dass bei den Messungen von ISNARDI Fehler unterlaufen sind. So fand z. B. ISNARDI auch beim Benzol eine abnormale Änderung der Dielektrizitätskonstante bei Temperaturen ein wenig oberhalb des Schmelzpunktes. W. GRAFFUNDER[4]) aber zeigte, dass bei dieser Substanz absolut nichts besonderes vorliegt und dass die Dielektrizitätskonstante auch in der Nähe des Schmelzpunktes geradlinig mit der Temperatur abnimmt.

In Zusammenhang hiermit scheint es nicht ohne Bedeutung darauf hinzuweisen, dass vielleicht nicht immer genug darauf geachtet ist, dass die benutzten Wellenlängen die Resultate stark beeinflussen

[1]) WOLFKE und MAZUR, Z. Physik **74**, 110. 1932. [2]) ISNARDI, Z. Physik **9**, 153. 1922. [3]) J. MATSUIKE, Pr. Imp. Acad. Japan **5**, 29. 1929. [4]) W. GRAFFUNDER, Ann. Physik (4) **70**, 225. 1923.

können, speziell wenn man mit zähen Flüssigkeiten und bei niedrigen Temperaturen arbeitet. Wie bekannt, enthält nach der Theorie von DEBYE der Wert der Dielektrizitätskonstante auch noch einen Teil, welcher der Drehung der permanenten Dipolen bei angelegtem Wechselfeld zuzuschreiben ist.

Arbeitet man bei niedrigen Temperaturen, dann kann die Relaxationszeit $\tau = \frac{\varrho}{kT}$ ($\varrho = 8\pi\eta a^3$, η = Viscosität, a = Radius des Moleküls, T = absolute Temperatur) so gross werden, dass man mit ziemlich kurzen elektrischen Wellen arbeitend, keine Drehung der Dipole mehr bekommt. Die Dielektrizitätskonstante nimmt dann rasch ab. Dass dieses tatsächlich vorkommt hat SAN-ICHIRO-MIZUSHIMA[1]) gezeigt. Der Einfluss der Wellenlänge auf die (scheinbare) Dielektrizitätskonstante bei niedrigeren Temperaturen ergibt sich sehr deutlich aus den Messungen von GRAFFUNDER[2]) und BOCK[3]).

Weiter sei noch bemerkt, dass die Hauptursache für die bei Benzol gefundene Anomalie wahrscheinlich wieder in einer Verunreinigung mit Wasser gelegen ist. Das System Benzol—Wasser besitzt nämlich auch ein ausserordentlich ausgebreitetes Entmischungsgebiet, und weil Benzol die höchst schmelzende Komponente ist, können wir hier auf den Fall Nitrobenzol—Wasser hinweisen.

Zusammenfassung.

Bei Benutzung eines Thermostaten, dessen Temperatur durch eine neue Regulierungseinrichtung mit Photozelle, Verstärkungsröhre und speziellem Vakuumrelais sicherlich auf 0·0005° konstant gehalten werden konnte, wurde Nitrobenzol statisch dilatometrisch untersucht. Dabei wurde nicht die geringste Andeutung für einen Umwandlungspunkt in dem flüssigen Zustand gefunden.

Es wurde noch an die Möglichkeit gedacht, dass 5·5° der metastabile Schmelzpunkt des reinen Nitrobenzols sein könnte, aber das war nicht der Fall, so dass es mehr und mehr wahrscheinlich wurde, dass eine Verunreinigung des Präparats von WOLFKE und MAZUR die Resultate beeinflusst hat.

Es wurde dann gezeigt, auf welche Weise eine Spur Wasser das ganze, von WOLFKE und MAZUR beobachtete Phänomen, hat ver-

[1]) SAN-ICHIRO-MIZUSHIMA, Bl. chem. Soc. Japan **1**, 47, 83, 115, 143, 163. 1926. Pr. Imp. Acad. Japan **4**, 205. 1928. [2]) GRAFFUNDER, loc. cit. [3]) BOCK, Z. Physik **31**, 534. 1925.

ursachen können, und dass es nicht ausgeschlossen ist, dass die analogen Erscheinungen, bei Äther und Schwefelkohlenstoff beobachtet, auf dieselbe Weise erklärt werden müssen.

Dann wurde das Resultat von Dilatometerversuchen, an Essigsäure ausgeführt, mitgeteilt und ebenfalls das Resultat bei der genauen Bestimmung der Erwärmungskurve von Wasser zwischen 3° und 5°.

Beide Resultate enthielten keinerlei Andeutungen für einen Umwandlungspunkt im flüssigen Zustand.

Endlich wurden noch die Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante von MATSUIKE mitgeteilt, welche, in Widerspruch mit den Messungen von WOLFKE und MAZUR, keinen abnormen Verlauf gaben. Weiter wurde auf den Einfluss der benutzten Wellenlänge bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante auf die Resultate hingewiesen.

Obwohl der Beweis für die Existenz eines Umwandlungspunktes im flüssigen Zustand uns, weil der erste von uns diese Erscheinung vor 20 Jahren voraussagte, begreiflicherweise, sehr gefreut hätte, so müssen wir hier doch erklären, dass dieser Umwandlungspunkt bei Nitrobenzol nicht besteht und dass es sehr gut möglich ist, dass diese Erscheinung auch bei Äther und Schwefelkohlenstoff durch eine Verunreinigung vorgetäuscht ist.

Amsterdam, Laboratorium f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.
23. März 1932.

Zum elektromotorischen Verhalten des Eisens.

Von

Erich Müller und J. Janitzki.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 32.)

Am kompakten Eisen stellt sich in seinen Salzlösungen das reversible Potential nicht ein, weil es nur an lädierten Stellen aktiv ist. Es wird lediglich ein Grenzpotential gemessen, bei dem das Inlösunggehen der Ferroionen an den lädierten Stellen und die Abdiffusion des an den nichtlädierten Stellen entladenen Wasserstoffs geschwindigkeitsgleich sind. Durch Reiben lässt sich das Grenzpotential in neutralen Lösungen bis zum reversiblen Metallpotential heben. Dieses ergibt sich so zu mindestens $\varepsilon_h = -0{\cdot}512$ Volt gegen den bisher als richtig angenommenen Wert von $-0{\cdot}46$ Volt in normaler $FeSO_4$-Lösung.

Wenn man kompaktes Eisen in eine Salzlösung oder in eine Säure taucht, so stellt sich das reversible Metallpotential nicht ein. Von Foerster[1]) wird letzteres unter Berücksichtigung zahlreicher fremder und eigener Messungen zu $\varepsilon_h = -0{\cdot}46$ Volt in norm. $FeSO_4$-Lösung angegeben. Es würde also gegen die Normalkalomelelektrode, deren wir uns im folgenden als Nullmarke bedienen, $-0{\cdot}743$ Volt betragen. An im Vakuum geschmolzenem Elektrolyteisen von Heraeus massen wir in norm. Ferrosalzlösungen Werte, die zwischen $-0{\cdot}66$ und $-0{\cdot}70$ Volt lagen, ohne zunächst einen ersichtlichen Grund für die Schwankungen zu erkennen, in verschiedenen Säuren verschiedener Konzentration zwischen $-0{\cdot}53$ und $-0{\cdot}56$ Volt liegende, obgleich hier die Ferroionenkonzentration geringer ist, und deshalb ein unedleres Potential wie in Ferrosalzlösungen zu erwarten gewesen wäre. Sämtliche Messungen wurden bei peinlichem Ausschluss der Luft unter einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen.

Die in norm. Säuren beobachteten Spannungen sind unedler als das reversible Wasserstoffpotential, welches in unserer Zählung $-0{\cdot}283$ Volt ist, infolgedessen eine, wenn auch sehr schwache Wasserstoffentwicklung bemerkbar ist. Dies ist ein Zeichen, dass die Resultate nicht der elektromotorischen Betätigung des gasförmigen Wasserstoffs zu verdanken sind, sondern dass das Eisen selbst elektromotorisch tätig sein muss.

---

[1]) F. Foerster, Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens. Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft.

Diese Erscheinungen erinnern zunächst sehr an das Verhalten des Chroms[1]), welches — wenn wir die Salzsäure ausschliessen — noch viel weniger an sein reversibles Potential in norm. Säuren herankommt, bei dem sich aber ebenfalls Potentiale einstellen, die unedler sein können als das Wasserstoffpotential. Die sich hierin dokumentierende, wenn auch träge elektromotorische Tätigkeit des Metalls wurde darauf zurückgeführt, dass nur an wenigen lädierten Stellen der Oberfläche der Vorgang (M = einwertiges Metall)

$$M \rightarrow M^{\cdot} + \ominus \qquad (1)$$

stattfindet. Dieser würde das Potential allmählich zum $Cr/Cr^{\cdot\cdot}$-Potential heben, wenn nicht der an den nichtlädierten Stellen stattfindende Vorgang

$$2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2H \rightleftarrows H_2 \qquad (2)$$

durch die Abdiffusion des Wasserstoffs depolarisierend wirkte.

Der Aufstieg zu unedlen Werten erfolgt deshalb nur zu einem Grenzwert, bei dem Bildung und Abdiffusion des Wasserstoffs geschwindigkeitsgleich sind.

Dass an den nichtlädierten Stellen der Vorgang (1) ausbleibt, wurde darauf zurückgeführt, dass hier das Wasser nicht von allein, wie an den lädierten, in die Oberfläche eindringen kann, was Vorbedingung dafür ist, dass sich ein Metallion aus dem Metallverband entfernen kann. Nun lassen sich über seinem Grenzpotential liegende Spannungen natürlich durch äussere kathodische Polarisation zwangsweise herbeiführen. Dabei zeigt sich, dass beim Chrom nach Erreichung eines bestimmten Wertes das Potential plötzlich von ganz allein auf das reversible Metallpotential springt, worauf sich nun der Vorgang (1) weiter auch ohne äussere Polarisation von allein fortsetzt, das Metall also aktiv wird. Dieses Aktivierungspotential wurde auch Einbezugsspannung genannt, weil angenommen wurde, dass es die Mindestkraft darstellt, die nötig ist, um das Wasser durch elektrostatischen Zug auch in die weniger lädierte Oberfläche hereinzuziehen. Das Einbezugspotential liegt hier beim Chrom weniger unedel als das $Cr/Cr^{\cdot\cdot}$-Potential. Wenn daher einmal das Wasser gewaltsam einbezogen und damit der Vorgang (1) eingeleitet ist, dann vermag dieser selber die Kraft aufzubringen, um an den nichtlädierten Stellen diesen Einbezug fortzusetzen.

[1]) Erich Müller, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 67. 1932.

Andererseits liess sich auch ohne Zufuhr negativer Ladung das Einbezugspotential und anschliessend der Sprung zum $Cr/Cr^{\cdot\cdot}$-Potential durch Reibung herbeiführen, weil dadurch fortgesetzt neue lädierte Stellen geschaffen und so die Selbstpolarisation verstärkt wird.

Demnach ist auch das Potential, welches man am Eisen in Säuren misst, ein Grenzpotential, bei dem die Bildung und Abdiffusion des Wasserstoffs geschwindigkeitsgleich sind, eine Folge des Arbeitens der lädierten Stellen. Trotzdem ist es aber nicht möglich, das Eisen durch Berührung mit Zink oder durch kathodische Polarisation — selbst über das $Fe/Fe^{\cdot\cdot}$-Potential hinaus — aktiv zu machen, was man a priori nach den Erfahrungen am Chrom erwarten könnte. Vielmehr kehrt nach Aufhören dieser Polarisation das Metall in seinen alten trägen Zustand mit ähnlichem Grenzpotential wie vor der Polarisation zurück. Hieraus muss geschlossen werden, dass am Eisen — im Gegensatz zum Chrom — das Einbezugspotential unedler liegt, als das reversible $Fe/Fe^{\cdot\cdot}$-Potential.

Dies lehren besonders deutlich Versuche, bei denen wir das in Lösungen tauchende Eisen einer Reibung unterzogen. Wir liessen eine Schmirgelscheibe gegen ein dieser Scheibe angepasst gebogenes Eisenblech arbeiten, das auf der Rückseite und an der Zuleitung isoliert war. Einmal war das Blech grösser, so dass nur ein kleiner Teil seiner Oberfläche gerieben wurde, ein andermal klein, so dass fast die gesamte Oberfläche bearbeitet wurde. Das Blech wurde durch die Schmirgelscheibe gegen einen entsprechend geformten Gummikörper gedrückt, der sich zwischen ihm und der Glaswand des Gefässes befand, das die Lösung enthielt, in die das Blech völlig untertauchte. Das Gefäss war mit Gummistopfen abgeschlossen und die Luft durch sauerstofffreien Wasserstoff verdrängt. Die Scheibe konnte durch motorischen Antrieb in mehr oder weniger schnelle Umdrehung versetzt werden.

Einige Resultate sind in den folgenden Figuren wiedergegeben. Als Ordinaten dienen die Potentiale gegen die Normalelektrode, als Abszissen die Zeiten nach Beginn der Beobachtung. Zunächst wurde einige Zeit das Potential der ungeriebenen Elektrode verfolgt, dann die Reibung in Gang gesetzt, einmal oder einige Male das Potential der geriebenen Elektrode bestimmt, wieder die Reibung unterbrochen usw. Dabei wurde dahin gestrebt, mit der Zeit die Reibungsgeschwindigkeit zu verstärken, so dass die Abszisse gleichzeitig von links nach rechts steigende Reibungsgeschwindigkeit qualitativ darstellt. Die

Reibungspotentiale sind durch eine gestrichelte, die Ruhepotentiale durch eine ausgezogene Linie miteinander verbunden.

Bei grosser Reibungsgeschwindigkeit tritt stets, in Säuren (Fig. 1 und 2) wie in neutralen Salzlösungen (Fig. 3 und 4), eine Verunedlung ein, nach Aufhören der Reibung eine Rückkehr zu edlen Werten. Diese Erscheinung erklärt sich folgendermassen:

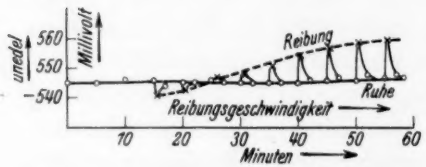

Fig. 1. 1 norm. HCl, grosse Elektrode.

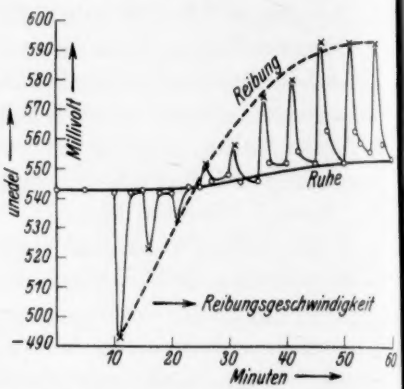

Fig. 2. 1 norm. HCl, kleine Elektrode.

Bezeichnen wir die Geschwindigkeit des Vorgangs

$$2M + 2H^{\cdot} \rightarrow 2M^{\cdot} + 2H \rightleftarrows H_2, \tag{3}$$

der durch Addition von

$$2M \rightarrow 2M^{\cdot} + 2\ominus \tag{1}$$

und

$$2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2H \rightleftarrows H_2 \tag{2}$$

zustande kommt, mit v_B und die Abdiffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs mit v_D, so ist nach Erreichung des Grenzpotentials $v_B = v_D$.

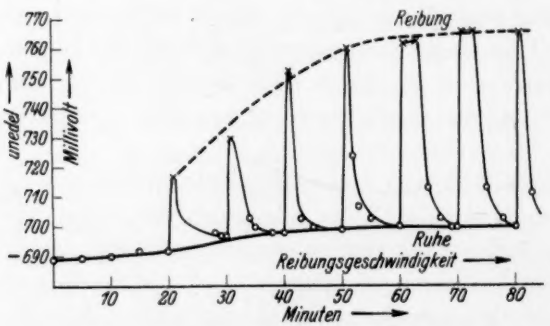

Fig. 3. 1 norm. $FeSO_4$, grosse Elektrode.

Wird gerieben, so wächst v_B auf v_B', weil die Geschwindigkeit des Vorgangs (1) um so mehr vergrössert wird, je schneller die Reibung

ist, bei der ja lädierte Stellen, die sich eben noch betätigt hatten, verschwinden und durch neue ersetzt werden. Es wächst mithin die Zahl der in der Zeiteinheit sich betätigenden lädierten Stellen. Dadurch steigt $\frac{dc\ominus}{dt}$, d. h. das Potential, wieder solange, bis ein neuer Gleichgewichtszustand $v'_B = v'_D > v_B = v_D$ sich eingestellt hat. Denn mit der Geschwindigkeit von Vorgang (1) wächst auch die Konzentration des Wasserstoffs am Metall und damit die ihm proportionale Abdiffusionsgeschwindigkeit. Wird dagegen die Reibung ausgeschaltet, so kehrt v'_B sofort auf seinen Ruhewert v_B zurück, während v'_D dies, durch Abdiffusion des beim Reiben angestauten Wasserstoffs, nur allmählich tut und somit das Potential auch zu seinem Ruhewert zurückkehrt, der natürlich je nach den verbleibenden lädierten Stellen etwas verschieden sein kann. Man ersieht aus diesen Überlegungen sofort, dass der durch Reiben zu erzielende Anstieg zu unedlen Potentialen um so leichter erfolgen muss, je grösser das Verhältnis der geriebenen zur nichtgeriebenen Oberfläche ist, weil die Abdiffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs mit der Grösse der nichtgeriebenen, nichtlädierten Fläche wächst. Dies zeigt denn auch deutlich ein Vergleich der Resultate an kleinen (Fig. 2 und 4) und grossen (Fig. 1 und 3) Eisenblechen.

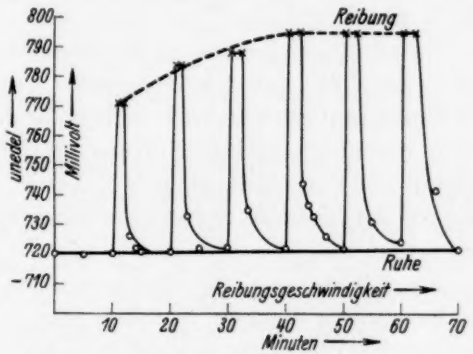

Fig. 4. 1 norm. $FeSO_4$, kleine Elektrode.

Überraschend ist zunächst die Erscheinung, dass in den Säuren (Fig. 1 und 2) eine gelinde Reibung nicht eine Verunedlung, sondern eine Veredlung hervorruft. Doch ist sie nicht unverständlich. Der Lage des Ruhepotentials entsprechend muss das Eisen mit Wasserstoff von einem Druck >1 Atm. beladen sein, und zwar befindet sich dieser an den nichtlädierten Stellen, die gegen die lädierten in grosser Überzahl vorhanden sind. Diese Beladung hat sich das Eisen erst selbst erarbeitet. Wird langsam gerieben, so wird wesentlich die wasserstoffbeladene Oberfläche hinweggenommen, ein Effekt, der dem einer verstärkten Abdiffusion des Wasserstoffs gleichzusetzen und auch in

bescheidenerem Grade durch blosse Rührung der Lösung zu erzielen ist. Es wird also durch schwache Reibung v_D mehr beschleunigt als Vorgang (1), wodurch das Potential edler werden muss, während bei starker das Umgekehrte der Fall ist, wie es besonders schön in Fig. 2 zu sehen ist. Nach Aufhören der schwachen Reibung wird dann v_D schneller kleiner als v_B, was wieder eine Verunedlung mit sich bringt. Diese Beobachtung deutet überdies darauf hin, dass der Wasserstoff nicht tief in das Metall eingedrungen sein kann. Auch fordern diese Überlegungen, dass auch der veredelnde Effekt der schwachen Reibung um so grösser sein muss, je grösser das Verhältnis der geriebenen zur ungeriebenen Oberfläche ist, wie es denn auch beobachtet wird (vgl. Fig. 1 und 2).

Wenn im Gegensatz zu den Säuren in den neutralen Salzlösungen (Fig. 3 und 4) — auch bei schwacher Reibung — nie eine veredelnde Wirkung beobachtet wurde, so liegt das daran, dass in den Salzlösungen eine wesentlich geringere Wasserstoffbeladung eintritt (c_H an dem Metall der Potentiallage nach $<$ Atmosphärendruck), indem die Entladung der $H^{\cdot}$-Ionen wegen ihrer winzigen Konzentration entsprechend erschwert ist.

Vergleicht man die Beobachtungen in Säuren weiter mit denen in Neutralsalzlösungen, so fällt zunächst auf, dass in letzteren (Fig. 3 und 4) die Potentiale, sowohl ohne Reibung wie bei starker Reibung, wesentlich unedler liegen als in ersteren (Fig. 1 und 2). Berücksichtigt man indessen, dass es sich um Grenzpotentiale handelt, die sich durch Selbstpolarisation von den lädierten Stellen aus einstellen, so versteht man das ohne weiteres.

Die durch den Vorgang

$$M \rightarrow M^{\cdot} + \ominus \tag{1}$$

erstrebte Verunedlung wird durch die Abdiffusion des nach

$$2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2H \rightleftarrows H_2 \tag{2}$$

gebildeten Wasserstoffs gebremst. Diese Verunedlung kann bei noch so grosser Beschleunigung von (1) unmöglich weiter führen, als bis zum reversiblen $Fe/Fe^{\cdot\cdot}$-Potential. Sie wird aber schon vorher selbst bei einer Beschleunigung, wie sie beim Reiben maximal zu bewerkstelligen ist, eine Grenze finden, wenn das Potential, bei dem $H^{\cdot}$-Ionen lebhaft zu gasförmigem Wasserstoff entladen werden, wesentlich edler liegt als das reversible Metallpotential. Dies ist aber nur bei sauren Lösungen der Fall. Deshalb kann auch in diesen durch Selbstpolari-

sation, auch wenn sie durch Reiben unterstützt wird, die Verunedlung nicht so hoch getrieben werden wie in neutralen Lösungen, wo das $Me/Me^{\cdot}$-Potential nur ganz wenig unedler ist als das reversible Wasserstoffpotential ($\varepsilon_h\ H_2/H^{\cdot} \sim -0{\cdot}4$ Volt, $\varepsilon_h\ Fe/Fe^{\cdot\cdot} = -0{\cdot}46$ Volt) und wegen der Überspannung noch weniger unedel als das Wasserstoffentwicklungspotential.

Sehen wir uns auf Grund dieser Überlegungen die Potentiale an, zu denen die Reibung in den neutralen Ferrosalzlösungen führt (Fig. 3 und 4), so finden wir Werte, die die bisher angegebenen für das Potential des Vorgangs $Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + \ominus$ nicht unwesentlich überschreiten. Der höchste Wert wurde in norm. $FeSO_4$-Lösung an der kleinen Elektrode (Fig. 4) beim Reiben zu $-0{\cdot}795$ Volt gegen die Kalomelnormalelektrode gemessen, d. i. nach Abzug von φ $0{\cdot}283$ Volt ein $\varepsilon_h = -0{\cdot}512$ Volt gegen den von Foerster als besten Wert angegebenen von $-0{\cdot}46$ Volt.

Da es, wie gesagt, unmöglich ist, beim Reiben ein zu unedles Potential zu finden, so muss geschlossen werden, dass der bisher benutzte Wert zu niedrig ist. Ob nun das Potential von $-0{\cdot}512$ Volt das richtige ist, lässt sich mit Bestimmtheit nicht sagen; da es aber bei weiterer Steigerung der Reibungsgeschwindigkeit nicht mehr anwächst, so ist es das wahrscheinlich richtige, auf jeden Fall aber das richtigere.

Bei der Abweichung dieses Resultats von den bisherigen soll auf die früheren diesbezüglichen Messungen mit wenigen Worten eingegangen werden.

Sämtliche Messungen, die an kathodisch vorpolarisiertem oder elektrolytisch frisch niedergeschlagenem Eisen angestellt wurden, sind deshalb mit Vorsicht aufzunehmen, weil an ihnen zuvor Wasserstoff entwickelt wurde, der, wenn er sich im Metall löst, in neutralen Salzlösungen unedler sein kann als das reversible Eisenpotential. Man weiss also nicht, ob man nicht ein Wasserstoffpotential misst.

Alle anderen Potentiale, die an Eisen irgendeiner Form, tauchend in Ferrosalzlösungen, gefunden wurden, sind aber nichts anderes als Grenzpotentiale, die dadurch zustande kommen, dass Bildungs- und Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs gleich sind. Der Wert dieses Grenzpotentials liegt um so unedler, je grösser die Geschwindigkeit des Vorgangs (1) ist, wie wir oben darlegten. Wir konnten die Geschwindigkeit von (1) durch Reiben erhöhen und dadurch das Grenz-

potential heben. Ebenso muss das aber auch an nichtgeriebenem Metall möglich sein, wenn man die Zahl seiner lädierten Stellen vermehrt, oder besser noch, wie unsere Reibungsversuche an kleinen und grossen Elektroden zeigten, wenn man das Verhältnis der lädierten zu den nichtlädierten Stellen vergrössert. Der einfachste Weg, um dies zu erreichen, ist der, das Metall zu zerkleinern. Aus dem Grunde fanden RICHARDS und BEHR[1]) an Eisenpulver den gegen die ersten Messungen von NEUMANN sehr unedlen Wert $\varepsilon_h = -0{\cdot}46$ Volt, und es stimmt ganz zu dem Gesagten, wenn sie angeben, dass die Werte etwas schwanken, je nach der Feinheit des benutzten Eisenpulvers, und am grössten sind, wenn dieses am feinsten verteilt ist. Und wenn sie weiter angeben, dass jenes Potential von $-0{\cdot}46$ Volt sich nicht sofort einstellt, sondern dass es erst nach mehr oder weniger langer Zeit, von einem um $0{\cdot}1$ Volt edleren Potential ausgehend, erreicht wird, so sehen wir hier die Tätigkeit der Selbstpolarisation, die Zeit braucht, um das Grenzpotential zu erarbeiten. Dieselbe Tätigkeit sehen wir an dem Ansteigen der von FOERSTER[2]) ebenfalls an Eisenpulver gemessenen Potentiale, nur dass bei ihm der etwas höhere Wert von $-0{\cdot}47$ Volt erreicht wird. Als er dieselben Pulver aber zuvor in Lauge kathodisch vorpolarisiert hatte, zeigte sich das Umgekehrte: ein zeitliches Edlerwerden des Potentials, wieder einem Wert von etwa $-0{\cdot}47$ Volt zustrebend. In diesem Falle war das Pulver über sein Grenzpotential kathodisch polarisiert und musste mit der Zeit auf dasselbe zurückgehen. Die angenähert gleichen Potentiale, die diese beiden Forscher fanden, beweisen aber nicht mehr, als dass unter den von ihnen gewählten, ziemlich gleichen Versuchsbedingungen annähernd gleiche Grenzpotentiale sich einstellten. Niemand vermag aber zu sagen, ob die Selbstpolarisation vermochte, das Grenzpotential bis zum reversiblen Metallpotential zu heben. Bei unseren Versuchen, wo wir durch Reibung die Selbstpolarisation unterstützten, ist diese Gewissheit grösser, weil das Potential durch Steigerung der Reibungsgeschwindigkeit nicht mehr verunedelt wird.

Ein auffällig anderes Verhalten zeigt das Eisen in norm. Natronlauge. Fig. 5 bezieht sich auf das kleine Blech unter Wasserstoff[3]). Zum besseren Verständnis sei gesagt, dass hier das reversible Wasser-

[1]) RICHARDS u. BEHR, Z. physikal. Ch. 58. 301. 1907. [2]) Siehe FOERSTER, loc. cit. [3]) Die mit einem Kreis bezeichneten Messungen beziehen sich auf Nichtreibung, die mit einem Kreuz bezeichneten auf Reibung.

stoffpotential bei etwa −1·08 Volt liegt. Das reversible Eisenpotential ist in diesem Falle das der Kombination

$$Fe/Fe(OH)_2 \text{ fest, norm. } NaOH,$$

welches sich je nach dem angenommenen Potential des Eisens in norm. Ferrosulfatlösung (−0·46 oder −0·512 Volt) zu −1·137 oder −1·19 Volt errechnet[1]).

Während in Säuren das Eisen sehr bald Potentiale annimmt, die über 0·2 Volt unedler sind als Wasserstoff, zeigt es in der Lauge zu Beginn Werte, die über 0·4 Volt edler liegen.

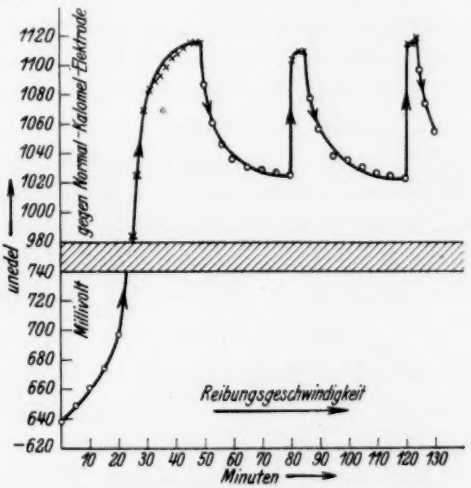

Fig. 5. 1 norm. *NaOH*, kleine Elektrode, H_2-Atmosphäre.

Man kann nicht sagen, dass das daher kommt, dass in *NaOH* wegen der winzigen Konzentration die $H^{\cdot}$-Ionen viel schwerer entladbar sind; denn dafür ist ja die Tendenz des Eisens, in Lösung zu gehen, um fast ebensoviel grösser. Die Möglichkeit, Wasserstoff abzuscheiden, besteht für das Eisen in norm. *NaOH* so gut wie in norm. Säure, weil das Eisenpotential in beiden Fällen unedler ist als das Wasserstoffpotential. Dass es das in norm. *NaOH*, wie aus seinem Anfangspotential zu ersehen ist, nicht tut, muss vielmehr auf das Vorhandensein einer Deckschicht zurückgeführt werden. In der Tat ist

[1]) Aus dem zu $1{\cdot}9 \cdot 10^{-14}$ angenommenen Löslichkeitsprodukt des Ferrohydroxyds (E. Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, Theodor Steinkopff, Dresden 1917).

denn auch hier in Lauge der Effekt der Reibung etwa achtmal so gross wie in Säure: eine Verunedlung von über 0·4 Volt. Was aber ganz besonders in die Augen fällt, ist, dass beim Aufhören der Reibung das Potential nicht wie in Säuren auf den edlen Anfangswert zurückkehrt, sondern nur auf einen um über 0·3 Volt unedleren.

Daraus muss geschlossen werden, dass durch das Reiben die Deckschicht, die sich an der Luft gebildet hatte, weggenommen wird. Ist dies geschehen, so wird sie — weil wir unter Wasserstoff arbeiten — nach Aufhören der Reibung nicht wieder gebildet und die Reibungsänderungen sind dann den in Säuren völlig gleich; im Ruhezustand stellt sich auch hier ein Grenzpotential ein. Da wir nun dasselbe mit Luft in Berührung gewesene Eisen bei den Messungen in Säuren verwendeten, es also auch dort vor dem Eintauchen in Säure bedeckt gewesen sein muss, so zeigt der Umstand, dass wir in Säure sofort ein unedles, in der Nähe des Wasserstoffpotentials gelegenes Potential beobachten, welches in *NaOH* erst nach der Reibung eintritt, dass die Deckschicht durch die Säure sofort entfernt wird, ebenso in den neutralen Lösungen. Schon dadurch allein wird die hier und da geäusserte Auffassung, dass die Trägheit des Vorgangs

$$2M + 2H^{\cdot} \rightarrow 2M^{\cdot} + H_2$$

selbst in Säuren auf solche Deckschichten zurückzuführen sei, irrig, ganz abgesehen davon, dass dann ganz unverständlich bliebe, warum eben dieser Vorgang durch anodische Polarisation beschleunigt wird, was nach unserer Auffassung durch anodischen Einbezug von Wasser in die Metalloberfläche erklärt wird.

Wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, strebt das Eisen in norm. *NaOH* auch ohne Reibung mit der Zeit unedleren Werten zu, ein Zeichen, dass die Decke nicht völlig abschliesst. Darauf weist auch das Verhalten des Eisens in *NaOH* hin, wenn durch die Lösung Luft geleitet wird (Fig. 6). Dann ist gleich zu Beginn das Potential edler als unter Wasserstoff, und es gelingt nicht durch Reibung, das Potential auf so unedle Werte zu heben wie unter Wasserstoff. Hier wird die Decke, die durch die Reibung entfernt wurde, durch den Sauerstoff wieder gebildet, nachdem zunächst der durch Selbstpolarisation entladene Wasserstoff oxydiert ist, weshalb das Potential nach Aufhören der Reibung auf den edlen Anfangswert zurückkehrt.

Am kompakten Eisen ist der Vorgang $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus$, auch ohne dass irgendeine Bedeckung des Metalls vorliegt, behindert, weil

an der normalen Kristallfläche das Wasser nicht von allein in die Oberfläche eindringen kann. Dies ist nur an lädierten Stellen möglich. Deshalb zeigt das Eisen nur Lädierungsaktivität. Diese kann gesteigert werden durch Vergrösserung des Verhältnisses der lädierten zu den nichtlädierten Stellen (Zerkleinern) oder durch Vergrösserung

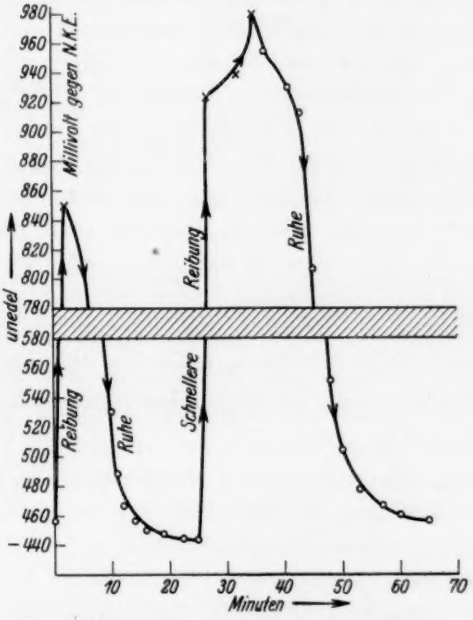

Fig. 6. 1 norm. *NaOH*; kleine Elektrode, Durchleiten von Luft.

der Lädierungsgeschwindigkeit (Reiben). Dem Grade und der Geschwindigkeit der Lädierung geht die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorgangs

$$Fe + 2H^{\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot} + H_2$$

parallel bei Abwesenheit von oxydierenden Agentien.

Zwischen dieser „Einbezugspassivität" und der etwa durch ein Oxyd bedingten „Deckpassivität" hat man wohl zu unterscheiden. Denn die Einbezugspassivität kann man durch anodische Polarisation überwinden, die ebensowohl durch von aussen angelegte Spannung wie durch Oxydationsmittel herbeizuführen ist. D. h. man kann das Metall aktiv machen durch zwangsweisen elektrostatischen Einbezug des Wassers. Die Deckpassivität dagegen kann man auf diesem Wege für gewöhnlich nicht beseitigen.

Das Potential $Cr/Cr^{\cdot\cdot}$ hat, soweit man den vorliegenden Messungen vertrauen kann, den Wert $\varepsilon_h = -0{\cdot}56$ Volt, das Potential $Fe/Fe^{\cdot\cdot}$ ein $\varepsilon_h = -0{\cdot}512$ Volt (nach unseren Resultaten). Beide liegen danach nicht weit auseinander. Nun kann man das Wasser durch kathodische Polarisation beim Chrom einbeziehen, beim Eisen dagegen nicht. Will man dies nicht der um ein Geringes grösseren Einbezugskraft des Vorgangs $Cr \rightarrow Cr^{\cdot\cdot} + 2\ominus$ zuschreiben, so muss man annehmen, dass das Eisen dichter ist als das Chrom. Nun sind aber die Grenzpotentiale, zu denen man in Säuren am Eisen gelangt, unedler als am Chrom. Dies müsste wiederum auf eine grössere Lädierung am Eisen zurückgeführt werden. Man wird daher, sofern diese Schlüsse überhaupt bündig sind, als Lädierung nicht nur Unregelmässigkeiten im Kristallgitter ansehen müssen, sondern auch die Kleinheit der Individuen, die das Kristallgefüge aufbauen. Mit anderen Worten, die Lädierung ist bei einem Einkristall kleiner, als bei einem Konglomerat kleiner Kriställchen. Ob dadurch die Unterschiede zwischen Chrom und Eisen erklärt werden können, muss die Zukunft lehren.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich am Kopfe dieser Mitteilung.

Dresden, Institut f. Elektrochemie u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.
20. April 1932.

Ebullioskopische Versuche.

Von

M. Centnerszwer und M. Łaźniewski.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 4. 32.)

Die Hauptfehlerquelle der älteren ebullioskopischen Messungen beruht in der unvermeidlichen Überhitzung des Lösungsmittels und der Lösung in den gewöhnlichen Siedeapparaten. Durch das Ebullioskop von Świętosławski wird dieser Fehler vollkommen ausgeschaltet. Wir stellten uns die Aufgabe, die neueren Siedeapparate von Świętosławski auf einige Fragen der Theorie der Lösungen anzuwenden.

Seitdem W. Świętosławski[1]) im Jahre 1924 sein neues Ebullioskop konstruiert hat, in welchem die Überhitzung — jene fast unvermeidbare Quelle der Versuchsfehler — vollständig eliminiert wurde, ist die ebullioskopische Methode zu einer exakten Messmethode geworden. Weitere Verbesserungen dieses Apparats[2]) haben die Präzision ebullioskopischer Messungen noch mehr gesteigert. Daraus ergab sich einerseits die Notwendigkeit der Nachprüfung der ebullioskopischen Konstanten, welche zum grössten Teil von dem Meister der Ebullioskopie, E. Beckmann, mit erstaunlicher Geschicklichkeit, aber unter Inkaufnahme der Überhitzung gemessen waren. Andererseits eröffnete sich hier die Möglichkeit einer Kontrolle mancher abnormer Siedepunktserhöhungen, welche insbesondere in Lösungen einiger Elektrolyte in schwach dissoziierenden organischen Lösungsmitteln auftraten[3]). An erster Stelle haben wir Benzol und Chloroform untersucht, weil diese beiden ausgezeichneten Lösungsmittel vieler organischer Verbindungen sehr oft in ebullioskopischen Untersuchungen verwendet werden.

I. Apparatur und Methodik.

Zu den Messungen benutzten wir eine Apparatur, welche aus zwei Ebullioskopen bestand, die mit einem Manostaten unter Einschaltung

[1]) W. Świętosławski und W. Romer, Bl. intern. Acad. Sci. Polonaise (A) 1924, 59. [2]) W. Świętosławski, Z. physikal. Ch. **130**, 286. 1927. Bl. intern. Acad. Sci. Polonaise (A) **1930**, 504. C. r. **192**, 1457. 1931. Roczn. Chem. **11**, 545. 1931. [3]) P. Walden, Molekulargrössen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln, S. 188ff., Dresden und Leipzig 1923. P. Walden, Bl. Acad. Petersburg **1915**, 509.

des Differentialmanometers verbunden waren. Das eine Ebullioskop diente für die eigentlichen Untersuchungen an Lösungen, das zweite enthielt das reine Lösungsmittel, und zwar zur Einführung der Korrektur für etwaige Barometeränderungen während der Messung (Fig. 1).

Das einfache Ebullioskop von ŚWIĘTOSŁAWSKI ist in der Fig. 2 abgebildet. Seine Wirkung beruht darauf, dass die Flüssigkeit, im Siederohr A zum lebhaften Sieden gebracht, durch den entstandenen Dampf mitgerissen wird und durch das Rohr C gegen das Probierrohr B geschleudert wird. Das Probierrohr B wird auf diese Art bis zur Siedetemperatur der Flüssigkeit erwärmt. Es enthält ein genaues BECKMANN-Thermometer, welches in Quecksilber eintaucht.

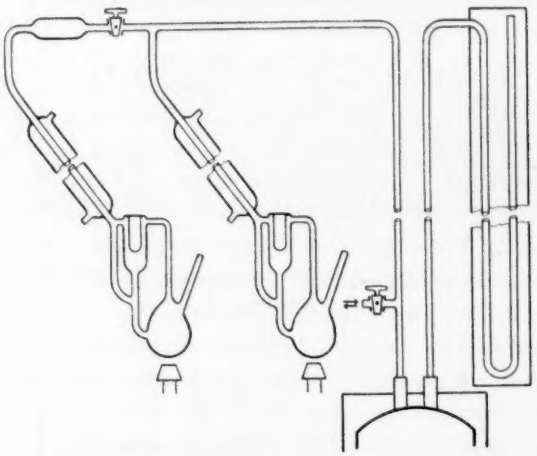

Fig. 1. Allgemeine Anordnung bei ebullioskopischen Messungen.

Die im Probierrohr B gemessene Temperatur T_B ist auch in denjenigen Fällen als die wahre Siedetemperatur der Flüssigkeit zu betrachten, wenn die Flüssigkeit im Siederohr A überhitzt wird, weil im Rohr B dank der Berührung des Dampfes mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht, welche längs den Wänden des Probierrohres abfliesst, stets ein Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf erreicht wird.

Will man ausser der Flüssigkeitstemperatur T_B noch die Dampftemperatur T_H messen, so wendet man das Differentialebullioskop Fig. 3[1]) an. Der Dampf geht aus dem Raum B durch ein breiteres Rohr in den Raum H über, wo er sich an der Aussenwand des Probier-

[1]) W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, Bl. Soc. chim. France (4) **49**, 1563. 1931.

rohres kondensiert. Letzteres wird dadurch zur Kondensationstemperatur T_H erwärmt. Der in H und im Kühler D verdichtete Dampf fliesst durch das Rohr II in das Siederohr zurück. Untersuchen wir im Differentialebullioskop eine chemisch reine Flüssigkeit, so ist die Flüssigkeitstemperatur T_B gleich der Dampftemperatur T_H. Enthält aber die Flüssigkeit irgendwelche flüchtigen oder nichtflüchtigen Bestandteile, so ist $T_H <$ als T_B.

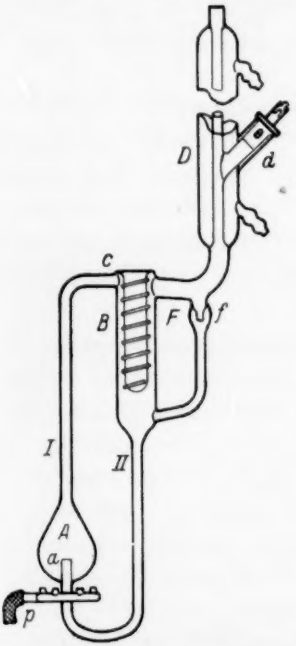

Fig. 2. Der einfache Ebullioskop von Święтosławski.

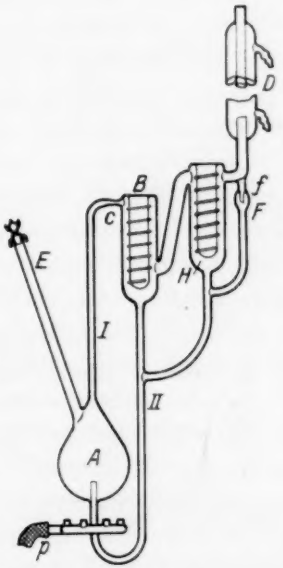

Fig. 3. Ebullioskop von Święтosławski zur gleichzeitigen Messung der Flüssigkeits- und der Dampftemperatur.

Der Vergleich der Flüssigkeits- und der Dampftemperatur vor und nach der Einführung der gelösten Substanz ist deswegen sehr wichtig, weil er die Kontrolle der Reinheit des benutzten Lösungsmittels gestattet und gleichzeitig Auskunft liefert, ob die gelöste Substanz nicht etwa flüchtige Beimengungen (Feuchtigkeit, Kristallisationsalkohol usw.) enthält.

Als Beispiel einer derartigen Prüfung wollen wir eine Messung des Benzils (Diphenyldiketon) in Benzol anführen (vgl. Tabelle 1). Das Benzil war aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 1.

Minuten	T_B	T_H	T'_B	$T_B - T_H$
0	1·931	—	2·821	—
2	1·930	—	2·820	—
4	—	1·930	2·820	0·000
6	—	1·930	2·820	0·000
Nach dem Hinzufügen des Benzils.				
14	—	1·900	2·818	0·028
16	—	1·900	2·818	0·028

Die Erniedrigung der Kondensationstemperatur nach der Auflösung des Dibenzils in Benzol zeigt, dass der Alkohol aus dem Benzil nicht vollständig entfernt worden war. Um die aus dem Gehalt der benutzten Präparate an Lösungsmittel hervorgehenden Fehler zu vermeiden, bemühten wir uns, in allen Fällen die Präparate aus demselben Lösungsmittel umzukristallisieren, welches zu den ebullioskopischen Messungen Verwendung fand.

Zur Messung der Temperaturen verwendeten wir das bekannte Beckmannsche Thermometer mit einigen Änderungen, welche von Świętosławski vorgeschlagen waren[1]). Der untere Teil des Thermometers ist bis auf 3 cm verkürzt und die übliche Erweiterung der Kapillare, welche sich zwischen dem Quecksilberbehälter und der Skala befindet, war in unserem Thermometer entfernt. Auf diese Weise konnte das Thermometer in das Probierrohr, welches Quecksilber enthielt, bis zum Anfangspunkt der Skala eingetaucht werden. Das Thermometer war mit einem Mantel umgeben, welcher durch strömendes Wasser auf einem konstanten Temperaturniveau gehalten wurde. Der Gradwert des Thermometers war durch Vergleich mit einem normalen Widerstandsthermometer bestimmt[1]).

Die Messungen wurden unter Druck von 760 ± 10 mm ausgeführt.

II. Die Siedekonstante des Benzols.

Die Siedekonstante des Benzols wurde oftmals von verschiedenen Autoren gemessen. In der Tabelle 2 geben wir eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte.

---

[1]) W. Świętosławski, Roczn. Chem. **11**, 548. 1931. [1]) Diese Bestimmungen des Temperaturgrades verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Zmaczyński (vgl. J. Chim. physique **27**, 503. 1930).

Tabelle 2.

Siedekonstante K ber. auf 100 g Lösungsmittel	Methode	Verfasser
26·1	Siedemethode (Benzil)	E. Beckmann, Z. physikal. Ch. **6**, 437. 1890.
25·26	Bestimmungen $\frac{dp}{dt}$	E. Beckmann, G. Fuchs und V. Gernhardt, Z. physikal. Ch. **18**, 473. 1895.
26·53	Siedemethode (Benzil)	E. Beckmann, G. Fuchs und V. Gernhardt, Z. physikal. Ch. **18**, 473. 1895.
25·7	„ „	E. Beckmann, Z. pysikal. Ch. **58**, 555. 1907.
25·2	„ „	Schlenk, Lieb. Ann. **394**, 180. 1912.
26·52	Verdampfungswärme	Schiff, Lieb. Ann. **234**, 343. 1886.
26·64	„	Wirtz, Wied. Ann. **40**, 446. 1890.
26·23	„	Marshall, Phil. Mag. **43**, 27. 1896.
26·65	„	Luginin, Ann. Chim. et Physique **13**, 289. 1898.
26·49	„	Kahlenberg, Z. physikal. Ch. **5**, 215. 1901.
26·10	„	Brown, J. chem. Soc. London **87**, 265. 1905.
26·21	„	Fletcher und Tayrer, J. chem. Soc. London **103**, 517. 1913.
26·25	„	Thompson, J. Am. chem. Soc. **48**, 572. 1926.

Der Mittelwert aller calorimetrisch bestimmten Konstanten beträgt $K = 26{\cdot}38$.

Benzol „zur Analyse Kahlbaum“ ist soweit rein, dass es keine besondere Reinigung erfordert, ausser der Entfernung des Wassers. Letzteres wird gewöhnlich entweder mittels Phosphorpentoxyd oder mittels metallischen Natriums entfernt. Die bequemste Methode beruht in der Anwendung der fraktionierten Destillation. Da Wasser mit Benzol ein hetero-azeotropes Gemisch bildet, so kann es leicht mittels eines kurzen Dephlegmators herausdestilliert werden[1]). Nach der Reinigung zeigt das Benzol im Differentialebullioskop keinen Unterschied der Flüssigkeits- und der Dampftemperatur.

[1]) Nach den von Świętosławski und seinen Mitarbeitern gemachten, bisher unveröffentlichten Beobachtungen ist es möglich durch Destillation hetero-azeotroper Gemische (z. B. organische Substanz + H_2O) das Wasser bis auf einige Tausendstel Prozent zu entfernen.

Zur Bestimmung der Konstante wurde Benzil und Anthracen verwendet. Beide Substanzen zeigen keine Assoziation in Benzol, sind wenig flüchtig und lassen sich leicht reinigen. Beide Präparate wurden im Laboratorium hergestellt, das erste durch Oxydation des Benzils mittels Salpetersäure, das zweite durch Reduktion des Anthrachinons. Beide Präparate wurden mehrfach aus Alkohol und aus Benzol umkristallisiert. Gereinigtes Anthracen kristallisierte aus Benzol in glänzenden, farblosen Täfelchen, welche sehr schön violett fluorescierten. Das Umkristallisieren aus Benzol wurde angewandt, um die vorhandenen Reste von Alkohol zu entfernen bzw. durch ein Lösungsmittel zu ersetzen, welches selbst keine Siedepunktsänderung verursachen kann. Tatsächlich erwies sich bei der Untersuchung der Präparate im Differentialebullioskop, dass die Kondensationstemperatur des Benzoldampfes nicht verändert wird. Bestimmungen der Siedekonstante wurden im einfachen Ebullioskop (Fig. 2) ausgeführt.

In den folgenden Tabellen bezeichnen: G die Menge des Lösungsmittels in Gramm; T die Siedetemperatur der Lösung; T_0 die Siedetemperatur des Lösungsmittels; Δt die Erhöhung der Siedetemperatur in BECKMANN-Graden; Δt_p die Siedepunktserhöhung in absoluten Graden; g die Menge der gelösten Substanz; $K=\frac{G \cdot m \cdot \Delta t_p}{100 \cdot g}$ die Siedekonstante auf 100 g Lösungsmittel. 1° BECKMANN-Grad = 1·028° abs. Temperatur. Die Siedetemperaturen T sind unter Berücksichtigung der Barometerdruckänderungen angegeben.

Tabelle 3. Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ in Benzol. $M=210$.

Nr.	G	T	T_0	Δt	Δt_p	g	K
1	149·32	2·388	2·230	0·158	0·161	1·9156	26·35
		2·442		0·212	0·217	2·5868	26·30
		2·498		0·268	0·274	3·2862	26·14
		2·554		0·324	0·331	3·9350	26·37
		2·603		0·373	0·382	4·5985	26·04
		2·685		0·455	0·465	5·5601	26·22
2	154·09	2·072	1·997	0·075	0·077	0·9397	26·51
		2·196		0·200	0·204	2·4977	26·55
		2·253		0·256	0·262	3·2311	26·23
		2·310		0·313	0·320	3·9832	26·01
3	141·56	2·144	1·924	0·220	0·225	2·5302	26·43
		2·232		0·308	0·315	3·5788	26·20
		2·295		0·371	0·379	4·2688	26·40
		2·354		0·430	0·440	4·9700	26·31
		2·409		0·485	0·496	5·6486	26·10

Mittelwert: 26·38

Tabelle 4. Anthracen $C_{14}H_{10}$ in Benzol. $M = 178$.

Nr.	G	T	T_0	Δt	Δt_ρ	g	K
1	147·00	2·643	2·475	0·168	0·173	1·7086	26·49
		2·718		0·243	0·250	2·4604	26·58
		2·790		0·315	0·324	3·2176	26·35
		2·854		0·379	0·390	3·8386	26·58
2	144·40	2·690	2·584	0·106	0·108	1·0422	26·63
		2·783		0·199	0·204	1·9854	26·41
		2·856		0·272	0·279	2·7224	26·34
		2·926		0·342	0·352	3·4704	26·10
3	142·52	2·546	2·312	0·234	0·240	2·2900	26·63
		2·614		0·302	0·311	2·9658	26·58
		2·698		0·386	0·397	3·8034	26·46
						Mittelwert:	26·47

Der allgemeine Mittelwert der beiden Versuchsserien beträgt $K = 26{\cdot}42$, und stimmt sehr gut mit dem Mittelwert $K = 26{\cdot}38$ überein, welchen wir aus den calorimetrischen Messungen verschiedener Autoren berechnet haben (S. 261).

III. Die Siedekonstante des Chloroforms.

Chloroform gilt als ausgezeichnetes Lösungsmittel für sehr viele organische Stoffe. Daher seine Bedeutung zur Lösung vieler physikalisch-chemischer Probleme, besonders in der Anwendung auf das Verhalten starker Elektrolyte in sogenannten nichtionisierenden Lösungsmitteln. In der Literatur finden wir folgende Angaben:

Tabelle 5.

K	Methode	Verfasser
36·6	Siedemethode	E. Beckmann, Z. physikal. Ch. **17**, 115. 1892.
38·8	Siedemethode (Benzil)	E. Beckmann, Z. physikal. Ch. **58**, 557. 1907.
39·1	Bestimmungen $\frac{dp}{dt}$	C. Drucker, Z. physikal. Ch. **74**, 617. 1910.
35·9	Siedemethode	W. Biltz, Lieb. Ann. **331**, 339. 1904.
39·0	Siedemethode (Diphenylamin, Diphenyl, Anthracen, Methylacetanilid)	S. Turner, J. chem. Soc. London **99**, 891. 1911.
37·83	Verdampfungswärme	Wirtz, Wied. Ann. **40**, 446. 1890.
37·89	„	Marshall, Phil. Mag. **43**, 27. 1897.
37,46	„	Tyrer, J. chem. Soc. London **99**, 1641. 1911.
37·46	„	Thompson, J. Am. chem. Soc. **48**, 562. 1926.

Der Mittelwert aus den calorimetrisch bestimmten Konstanten beträgt $\boldsymbol{K = 37{\cdot}66}$.

Absolut reines Chloroform zeigt in Berührung mit Luft eine Autoxydation unter Bildung von Phosgen und Chlorwasserstoff. Daher wird das zur Narkose gebrauchte Chloroform zur Stabilisierung mit etwa 1% Äthylalkohol versetzt. J. TIMMERMANS[1]) entfernt aus dem Chloroform Alkohol und Wasser durch Destillation über Phosphorpentoxyd. Da wir eine chemische Einwirkung des Trockenmittels vermeiden wollten, haben wir uns nur darauf beschränkt, das Präparat durch sorgfältige fraktionierte Destillation in einer von ŚWIĘTOSŁAWSKI[2]) konstruierten Rektifikationskolonne zu reinigen. Die Destillation begann bei 58·2°. Die erste Fraktion war trübe und teilte sich in zwei Schichten. Sie zeigte eine schwache Reaktion auf Cl'. Aber nach kurzer Zeit wurde die Siedetemperatur konstant. Die Hauptfraktion, etwa 70%, siedete in den Grenzen von 0·003°. Sie wurde in kleinen Fläschchen gesammelt und darin eingeschmolzen. Dr. ZMACZYŃSKI hatte die Freundlichkeit, unser Präparat in einem Ebullioskop mit Rektifikationskolonne zu prüfen. Die Siedetemperatur betrug 61·117° (760 mm Hg). Der Unterschied zwischen Flüssigkeitstemperatur und Dampftemperatur betrug etwa 0·030°. Nach längerem Kochen sinkt aber die Siedetemperatur des Chloroforms um einige Hundertstel Grad.

Zur Bestimmung der Siedekonstante des Chloroforms verwendeten wir wieder Benzil und Anthracen. Beide Präparate wurden nach der vorher beschriebenen Reinigung noch aus reinem Chloroform umkristallisiert. Bei der Prüfung der Präparate im Differentialebullioskop mit Kondensator wurde keine Änderung der Kondensationstemperatur des Chloroforms beobachtet. Resultate der Messungen sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt.

Tabelle 6. Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ in Chloroform. $M = 210$.

Nr.	G	T	T_0	Δt	Δt_p	g	K
1	258·31	4·385	4·262	0·123	0·126	1·7800	38·40
		4·439		0·177	0·181	2·6150	38·71
		4·494		0·232	0·238	3·3912	38·07
2	254·20	4·374	4·260	0·114	0·117	1·6498	37·84
		4·425		0·165	0·169	2·3686	38·15
		4·468		0·208	0·213	2·9980	37·99
		4·508		0·248	0·254	3·5826	37·91
		4·547		0·287	0·294	4·1542	37·84
		4·590		0·330	0·338	4·7508	38·03
		4·629		0·369	0·378	5·2854	38·23

Mittelwert: $K = 38·02$

[1]) J. TIMMERMANS, J. Chim. physique **23**, 763. 1926. [2]) W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, C. r. **192**, 1457. 1931. Roczn. Chem. **11**, 545. 1931. J. Chim. physique **27**, 329. 1930.

Tabelle 7. Anthracen $C_{14}H_{10}$ in Chloroform. $M = 178$.

Nr.	G	T	T_0	Δt	Δt_p	g	K
1	241·72	4·600	4·460	0·140	0·143	1·6373	37·53
		4·683		0·223	0·227	2·5566	38·12
		4·745		0·285	0·292	2·3672	37·10
		4·798		0·338	0·345	3·9908	37·20
		4·851		0·391	0·399	4·5706	37·55
		4·902		0·442	0·452	5·1640	37·57
2	256·12	4·452	4·333	0·119	0·121	1·4238	38·74
		4·520		0·190	0·194	2·2478	38·62
		4·585		0·253	0·257	3·0274	38·74
		4·647		0·314	0·321	3·8328	38·13
		4·705		0·372	0·380	4·4834	38·60

Mittelwert: $K = 37{\cdot}98$

Es muss bemerkt werden, dass das Anthracen von Chloroform bei längerem Kochen verändert wird. Die Lösung nimmt eine bräunliche Farbe an und das Anthracen wird nach mehreren Kristallisationen aus Chloroform immer unreiner. Daher haben wir den mit Benzil gewonnenen Zahlen grösseres Gewicht beigelegt und erhielten als den wahrscheinlichsten Mittelwert der Konstante $K = 38{\cdot}02$. Diese Zahl stimmt sehr gut mit dem calorimetrischen Wert $K = 37{\cdot}66$ überein (vgl. S. 263).

IV. Verhalten der Alkylammoniumsalze in Chloroform.

Im Gegensatz zu Dichlormethan und Tetrachlormethan ist Chloroform ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Alkylammoniumsalze. Infolge der Kleinheit seiner Dielektrizitätskonstante hat das Chloroform ein sehr geringes Ionisierungsvermögen. Starke Elektrolyte zeigen darin sogar weitgehende Polymerisation. Auf Grund des reichhaltigen Materials von Hantzsch[1]), Walden[2]) und Turner[3]) hat Walden[4]) folgende Regeln aufgestellt.

I. Einfluss der Natur der Anionen: Beim gleichen Kation wächst der Assoziationsgrad in Abhängigkeit von der Natur des Anions in folgender Reihenfolge Chlorid < Bromid < Rhodanid < Jodid < Nitrat.

II. Einfluss der Konstitution der Kationen: a) Bei gleichem Anion verändert sich der Assoziationsgrad nicht parallel der Anzahl der eingeführten Alkylreste, sondern zeigt folgende Reihenfolge

[1]) A. Hantzsch und O. K. Hofmann, Ber. Berl. Akad. **44**, 1779. 1911. [2]) P. Walden, Bl. Acad. Petersburg **1915**, 509. [3]) W. E. S. Turner, J. chem. Soc. London **99**, 891. 1911. [4]) P. Walden, Molekulargrössen von Elektrolyten, S. 199, Dresden und Leipzig 1923.

Mono->Tetra->Di->Trialkylammoniumsalz. b) Bei gleichem Anion und gleicher Alkylzahl vermindert sich der Assoziationsgrad der Salzmoleküle mit zunehmender Komplexität des Alkylrestes.

Wenngleich diese allgemeinen Ergebnisse nicht mehr angezweifelt werden dürfen, so sind doch die in der Literatur vorhandenen Zahlenangaben stark auseinandergehend. So gibt z. B. WALDEN folgende Zahlen an[1]):

Tabelle 8.

Salz	M_{theor}	M_{gef}	$x = \frac{M_{gef}}{M_{theor}}$
$(C_2H_5)_4NCl$	165·5	1046	6
Dasselbe Salz stark getrocknet	165·5	343—414	2·1—2·5
$(C_2H_5)_4NBr$	210	2350	11
Dasselbe Salz stark getrocknet	210	904—828	4—5
$(C_3H_7)_4NNO_3$	248	931—988	4
Dasselbe Salz stark getrocknet	248	636—655	2·5—3

Diese interessanten Versuche veranschaulichen den grossen Einfluss, welchen der Feuchtigkeitsgehalt der untersuchten Präparate auf die Ergebnisse der Molekulargewichtsmessungen der untersuchten Salze ausüben kann. Daher war es wichtig, die Versuche unter solchen Bedingungen auszuführen, welche jeden Zweifel an der Reinheit der Stoffe ausschliessen würden. In dem alten Ebullioskop vom BECKMANNschen Typus war diese Sicherheit kaum zu erreichen, weil eine Kontrolle der Reinheit durch den Versuch selbst nicht geliefert werden konnte. Eine solche Kontrolle ist dagegen im Differentialebullioskop von ŚWIĘTOSŁAWSKI erreichbar. Denn es genügt nachzuweisen, dass die Dampftemperatur T_H nach der Einführung der gelösten Substanz nicht verändert wird, um sicher zu sein, dass diese Substanz keine flüchtigen Bestandteile enthält. Um in einem und demselben Apparat die Reinheit der angewandten Präparate zu prüfen und zugleich die Siedepunktserhöhung zu bestimmen, haben wir das Differentialebullioskop von ŚWIĘTOSŁAWSKI (Fig. 3) etwas abgeändert. Der von uns benutzte Apparat ist in Fig. 4 dargestellt. Von dem gewöhnlichen Differentialebullioskop mit Dephlegmator unterscheidet es sich dadurch, dass der Rektifikationsraum B von einem Mantel umgeben ist, welcher zur Kühlung dienen kann. Das Abflussrohr f ist mit einem

[1]) P. WALDEN, Bl. Acad. Petersburg **1915**, 509. Vgl. auch P. WALDEN und M. CENTNERSZWER, Z. physikal. Ch. **55**, 321. 1906.

Hahn K versehen, welcher einen Teil des Lösungsmittels aus dem Ebullioskop abzudestillieren gestattet. Diese Einrichtung ermöglicht eine doppelte Wirkung unseres Apparats. Wenn der Mantel D nicht gekühlt wird, so geht der Dampf durch den Raum B, wo er einer Fraktionierung unterliegt und das oben befindliche Probierrohr zur Temperatur T_H erwärmt. Der Dampf dringt dann in den eigentlichen Kühler C ein, verdichtet sich und fliesst durch das Rohr h in das Siederohr A zurück. In diesem Falle arbeitet der Apparat wie ein gewöhnlicher Differentialebullioskop mit Dephlegmator. Wird hingegen der Mantel D durch fliessendes Wasser gekühlt, so verdichtet sich der Dampf vollständig in der unteren Kugel des Dephlegmators B. Dann arbeitet der Apparat wie ein einfacher Ebullioskop mit einem kleinen schädlichen Raum.

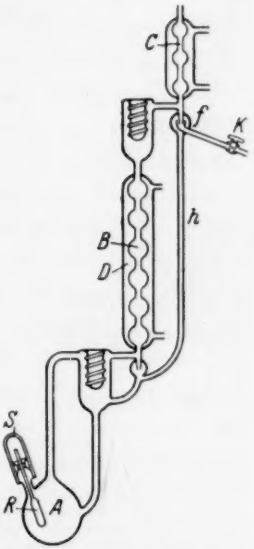

Fig. 4. Siedeapparat mit Rektifikationsvorrichtung und Reguliervorrichtung des Siederohres.

Für die exakte Wirkung des Ebullioskops ist notwendig, dass ein bestimmter Füllungsgrad im Siederohr eingehalten wird. Dazu dient die Reguliervorrichtung R[1]): durch die Verschiebung des Stempels wird der Füllungsgrad des Siederohres vergrössert oder verringert. Der übergreifende Stöpsel S dient zur Sicherung der Dichtigkeit des Apparats.

Die Messung zerfällt dann in folgende Operationen:

1. Prüfung der Reinheit des Lösungsmittels: Das Wasser wird aus dem Mantel D ausgelassen. Die Flüssigkeitstemperatur T_B und die Dampftemperatur T_H werden gemessen, wie das im Differentialebullioskop mit Dephlegmator zu geschehen pflegt.

2. Prüfung der Reinheit des gelösten Stoffs: Nach Einführung der Pastille in den Siedeapparat wird geprüft, ob die Dampftemperatur T_H nicht verändert wurde.

3. Messung der Siedepunktserhöhung: Wir lassen Wasser durch den Mantel D fliessen und messen in gewöhnlicher Weise die Siedetemperatur der Lösung.

---

[1]) W. Świętosławski, Bl. intern. Acad. Sci. Polonaise (A) **1930**, 504 bis 517.

Die Erfahrung zeigt, dass es nicht möglich ist, beim Arbeiten mit hygroskopischen Salzen das Eindringen von Spuren der Feuchtigkeit während der Messung zu vermeiden. Wird etwas Feuchtigkeit von der Lösung aufgenommen, so erkennt man dies daran, dass die ersten Tropfen des Destillats, welche durch das Röhrchen *f* abfliessen, trübe sind. In solchen Fällen genügt es, durch den Hahn *K* einen kleinen Anteil des Lösungsmittels abzudestillieren, um letzteres wieder auf den gewünschten Grad der Reinheit zurückzubringen. Bei der Berechnung der Messergebnisse muss selbstverständlich die Menge des abdestillierten Lösungsmittels berücksichtigt werden.

Als Objekte für die Untersuchung der Assoziation der Salze in Chloroform verwendeten wir Isobutylammoniumchlorid, Isobutylammoniumbromid, Diisobutylammoniumchlorid und Diisobutylammoniumbromid. Die beiden hygroskopischen Salze stammten von Kahlbaum. Zwecks Entwässerung und Reinigung haben wir sie in Chloroform gelöst und einen Teil des Lösungsmittels aus einem Kolben mit Rektifikationskolonne abdestilliert. Die anfangs trübe Lösung wurde dann klar. Nach der Abkühlung wurde die konzentrierte Lösung im Chloroform mit trockenem Benzol versetzt. Es entsteht ein reichlicher kristallinischer Niederschlag, welcher in trockenem Luftstrom filtriert, im Trockenschrank bei 100° getrocknet und später im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt wird. Nach dem Pressen in Pastillen wurden letztere nochmals im Trockenschrank getrocknet und im Vakuumexsiccator aufbewahrt.

Vor jeder Messung haben wir die Kondensationstemperatur des Chloroforms T_H gemessen. War der Unterschied gross und lag Verdacht vor, dass die Lösung feucht wurde, so wurden kleine Anteile des Lösungsmittels abdestilliert und die Dampftemperatur wiederum kontrolliert. In dieser Art gelang es oft die Dampftemperatur wieder auf die normale Höhe zu bringen.

Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen 9 bis 12 zusammengestellt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher (vgl. S. 262). Ausserdem bezeichnen: T_p die Kondensationstemperatur des Dampfes, Δ den Unterschied zwischen T_0 und T_p, m das gefundene Molekulargewicht.

Tabelle 9. Isobutylammoniumchlorid in Chloroform
$(CH_3)_2CH.CH_2.NH_2.HCl$. $M = 109{\cdot}5$. $K = 38{\cdot}02$.

Nr.	G	T	T_0	Δt	Δt_p	T_p	Δ	g	m
1	—	—	4·209	—	—	4·204	0·005	—	—
	165·09	4·281		0·072	0·074	4·203	0·006	1·4200	442·6
	164·92	4·309		0·100	0·103	4·207	0·002	2·1214	474·8
	163·13	4·362		0·153	0·157	4·207	0·002	3·2214	478·3
2	—	—	4·181	—	—	4·172	0·009	—	—
	179·2	4·256		0·075	0·077	4·177	0·009	1·8181	498·5
	178·2	4·304		0·123	0·120	4·175	0·006	2·6960	455·8
	177·2	4·349		0·168	0·172	4·177	0·004	3·8456	478·2
	177·2	4·394		0·213	0·218	—	—	4·8056	476·8
	174·2	4·434		0·253	0·259	4·179	0·002	5·6090	471·6
3	—	—	4·225	—	—	4·217	0·008	—	—
	196·37	4·327		0·102	0·104	4·217	0·008	2·3946	443·0
	196·37	4·349		0·124	0·127	—	—	3·1318	476·6
	192·53	4·383		0·158	0·162	4·219	0·006	3·8220	466·8
	192·53	4·413		0·188	0·193	—	—	4·7986	464·1

Mittelwert: $m = 468{\cdot}9$

Tabelle 10. Isobutylammoniumbromid in Chloroform
$(CH_3)_2CH.CH_2.NH_2.HBr$. $M = 153{\cdot}9$. $K = 38{\cdot}02$.

Nr.	G	T	T_0	Δt	Δt_p	T_p	Δ	g	m
1	—	—	4·180	—	—	4·172	0·008	—	—
	181·77	4·248		0·068	0·070	4·172	0·008	2·4618	755·2
	179·85	4·286		0·106	0·109	4·174	0·006	3·6858	716·8
	179·85	4·212		0·136	0·139	—	—	5·0056	758·3
2	—	—	4·170	—	—	4·161	0·009	—	—
	182·29	4·247		0·077	0·079	4·160	0·010	2·7126	716·1
	182·29	4·287		0·117	0·120	4·161	0·009	4·0676	706·7
	182·29	4·326		0·156	0·160	—	—	5·4876	715·1
	180·41	4·361		0·191	0·196	4·162	0·008	6·6992	720·4
	180·41	4·398		0·228	0·234	—	—	7·9392	715·2
	180·41	4·420		0·250	0·256	—	—	8·7616	719·8
3	—	—	4·158	—	—	4·145	0·013	—	—
	178·89	4·235		0·077	0·079	4·145	0·012	2·6538	714·1
	175·08	4·275		0·117	0·120	4·146	0·013	3·9594	716·2
	175·08	4·308		0·150	0·154	—	—	5·1068	720·2
	175·08	4·333		0·175	0·179	—	—	5·9818	729·2

Mittelwert: $m = 723{\cdot}3$

Tabelle 11. Diisobutylammoniumchlorid in Chloroform
$\{(CH_3)_2CH.CH_2\}_2NH.HBr$. $M = 165{\cdot}5$. $K = 38{\cdot}02$.

Nr.	G	T	T_0	Δt	Δt_p	T_p	Δ	g	m
1	—	—	4·029	—	—	4·024	0·005	—	—
	185·48	4·151		0·122	0·124	4·023	0·006	2·1254	348·1
	185·48	4·216		0·187	0·192	—	—	3·2332	345·4
	181·30	4·266		0·237	0·243	4·024	0·005	3·9598	341·5
	181·30	4·308		0·279	0·286	—	—	4·6358	339·6
2	—	—	4·089	—	—	4·082	0·007	—	—
	178·8	4·208		0·119	0·122	4·082	0·007	1·9806	344·9
	178·8	4·328		0·238	0·244	—	—	3·8496	335·2
	178·8	4·373		0·284	0·291	4·081	0·008	4·5450	332·0
	178·8	4·411		0·322	0·330	—	—	5·1294	330·2
	174·6	4·458		0·369	0·378	4·085	0·004	5·7444	331·0

Mittelwert: $m = 338{\cdot}6$

Tabelle 12. Diisobutylammoniumbromid in Chloroform
$\{(CH_3)_2CH.CH_2\}_2NH.HBr$. $M = 209{\cdot}9$. $K = 38{\cdot}02$.

Nr.	G	T	T_0	Δt	Δt_p	T_p	Δ	g	m
1	—	—	4·030	—	—	4·022	0·008	—	—
	175·24	4·148		0·118	0·121	4·023	0·007	2·3402	418·4
	175·24	4·200		0·170	0·174	—	—	3·4054	423·6
	175·24	4·256		0·226	0·232	4·022	0·008	4·4672	418·0
	171·04	4·301		0·277	0·284	—	—	5·4540	416·4
	171·04	4·357		0·327	0·335	4·024	0·006	6·3744	421·8
	171·04	0·412		0·382	0·394	—	—	7·3012	414·1
2	—	—	4·419	—	—	4·411	0·008	—	—
	177·83	4·527		0·153	0·157	4·412	0·007	3·0896	421·7
	177·83	4·624		0·205	0·211	—	—	4·0902	415·8
	177·83	4·675		0·256	0·262	4·411	0·008	5·0442	410·6
3	—	—	4·419	—	—	4·155	0·008	—	—
	178·07	4·255		0·092	0·095	4·155	0·008	1·8592	420·5
	178·07	4·312		0·149	0·153	—	—	3·0000	419·1
	178·07	4·360		0·197	0·202	—	—	3·9588	418·2
	176·19	4·428		0·258	0·264	4·157	0·006	5·0366	420·2

Mittelwert: $m = 418{\cdot}3$

Aus den vorhergehenden Zahlen finden wir folgenden Assoziationsgrad x der untersuchten Salze:

Tabelle 13.

Salz	M	m	$x = \frac{m}{M}$
$(CH_3)_2CH.CH_2NH_2HCl$	109·5	468·9	4·28
$(CH_3)_2CH.CH_2NH_2HBr$	153·9	723·3	4·70
$(CH_3)_2CH.CH_2{}_2NH.HCl$ . . .	165·5	338·6	2·04
$(CH_3)_2CH.CH_2{}_2NH.HBr$ . . .	209·9	418·3	1·99

Von diesen Salzen wurde bisher nur das Isobutylammoniumchlorid von TURNER untersucht, welcher den Assoziationsgrad $x = 4{\cdot}77$ bis $4{\cdot}87$ gefunden hat[1]). Über andere Salze haben wir keine Angaben in der Literatur. Die von uns erhaltenen Resultate bestätigen die oben angeführten Regeln von WALDEN. Nur ist der Einfluss des Anions nicht deutlich ausgeprägt.

Zusammenfassung.

1. Die Siedekonstante des Benzols ist für Lösungen des Benzils und des Anthracens gemessen: $K = 26{\cdot}42$.

2. Die Siedekonstante des Chloroforms ist für Lösungen des Benzils und des Anthracens gemessen: $K = 38{\cdot}02$.

3. Das Differentialebullioskop von ŚWIĘTOSŁAWSKI mit Dephlegmator wurde für ebullioskopische Zwecke angewandt.

4. Der Assoziationsgrad folgender Salze wurde bestimmt:

a) Isobutylammoniumchlorid: $x = 4{\cdot}28$,

b) Isobutylammoniumbromid: $x = 4{\cdot}70$,

c) Diisobutylammoniumchlorid: $x = 2{\cdot}04$,

d) Diisobutylammoniumbromid: $x = 1{\cdot}99$.

Vorliegende Arbeit ist aus den Mitteln des Polnischen Nationalen Kulturfonds unterstützt worden.

Herrn Prof. Dr. W. ŚWIĘTOSŁAWSKI sind wir für die wertvollen Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) W. E. S. TURNER, J. chem. Soc. London **99**, 891. 1911.

Warschau, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Eine einfache Methode zur Messung kleiner Dampfdrucke.

Messung des Wasserdampfdruckes über Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen.

Von

Wilhelm v. Meyeren.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 4. 32.)

Es wird eine neue Methode zur Messung von Dampfdrucken im Druckbereich von 0·01 bis 5 mm *Hg*-Säule mitgeteilt. Ferner enthält die Arbeit die Beschreibung eines neuen Vakuummessinstruments, des „Vakuskops", und Messungen der Wasserdampfdruckkurven über drei Schwefelsäure-Wassergemischen (60, 66 und 70 Gewichtsproz. H_2SO_4).

Einleitung.

Die Messung des Vakuums, die für viele Arbeiten im Laboratorium von grosser Bedeutung ist, bereitete bisher gerade in dem wichtigsten Druckbereich zwischen 5 und 0,01 mm *Hg*-Säule erhebliche Schwierigkeiten, wenn neben Gasen auch Dämpfe in der Apparatur vorhanden waren. Dies ist aber bei den wichtigsten Vakuumarbeiten, wie Destillieren, Sublimieren, Trockenen usw. fast immer der Fall.

Gaede hat vor kurzem ein sehr einfaches Instrument zur Druckmessung von 80 bis 0,01 mm *Hg*-Säule entwickelt, das „Vakuskop". Dieses Instrument beseitigt alle bisher vorhandenen Schwierigkeiten bei der Messung geringer Dampfdrucke und gestattet, wie die folgenden Versuche zeigen, in einfachster Weise die Totaldrucke unbekannter Gase und Dämpfe mit grosser Genauigkeit zu messen. Auch dem Physiker wird das Vakuskop bei der Messung des Vorvakuums seiner Diffusionspumpe und für andere Vakuumarbeiten gute Dienste leisten.

Da das Vakuskop in der wissenschaftlichen Literatur bisher nicht beschrieben ist, sei zunächst eine kurze Erklärung des Instruments vorausgeschickt.

Das Vakuskop.

Das Vakuskop zeigen die Fig. 1 bis 3. Es ist ein Glasgefäss mit Quecksilberfüllung, das bei *a* mit der Vakuumapparatur durch einen dickwandigen Schlauch verbunden wird. Die Öffnung *b* ragt in die Mitte des Gefässes hinein, damit das Quecksilber in keiner Lage

ausfliessen kann. Soll das Quecksilber zur Reinigung aus dem Vakuskop entfernt werden, so führt man durch *a* und *b* ein Röhrchen bis in die gegenüberliegende Ausbauchung *h* und kann die Füllung bis auf den letzten Tropfen mit einer Wasserstrahlpumpe absaugen.

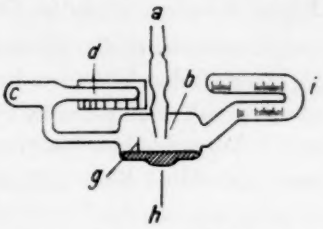

Fig. 1. Lage des Vakuskops vor der Messung.

Sollen Drucke von 1 bis 80 mm *Hg*-Säule gemessen werden, so bringt man das Vakuskop in die Lage Fig. 2 und benutzt den Teil *i* als abgekürztes Barometer. Wesentlich ist, dass vor jeder Messung die Torricellische Leere im geschlossenen Barometerschenkel neu hergestellt werden kann. Dann sind fehlerhafte Messungen — wie bei den bisher üblichen abgekürzten Barometern — durch unkontrollierbare Verschleppung von Gasen und Dämpfen in die Torricellische Leere ausgeschlossen.

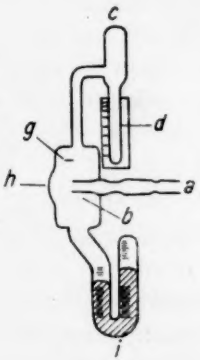

Fig. 2.
Druckmessung zwischen 1 und 80 mm *Hg*-Säule nach dem Barometerprinzip.

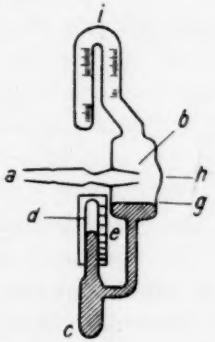

Fig. 3.
Druckmessung zwischen 0·01 und 4 mm *Hg*-Säule bzw. 0·05 und 15 mm *Hg*-Säule nach dem Kompressionsprinzip.

Zur Messung der Drucke von 4 bis $^1/_{100}$ mm *Hg* bzw. von 15 bis $^5/_{100}$ mm *Hg*-Säule[1]) wird das Vakuskop in die Lage Fig. 3 gekippt. Das Quecksilber komprimiert dann in das Röhrchen *d* alle Gase und

[1]) Die Firma E. Leybolds Nachfolger, Köln, liefert das Vakuskop in zwei Ausführungen (A und B), A für den Druckbereich 50 bis 0·01 mm *Hg*-Säule, B für den von 80 bis 0·05 mm *Hg*-Säule. Ferner wird auch das abgekürzte Barometer allein geliefert.

Dämpfe, die sich vorher in den Räumen *d*, *c* und in dem rechtwinkligen, an *c* angesetzten, dünnen Rohr befanden. Eine hinter dem Rohr *d* angeordnete Skala gestattet den der Einstellung der Quecksilberkuppe *e* entsprechenden Druck direkt abzulesen.

Damit in *d* die Dämpfe infolge der Kompression nicht kondensieren und das Volumen in *d* somit zu klein ausfällt, wird das Vakuskop vor dem Kippen in die Stellung Fig. 3 auf etwa 40° C erwärmt, was bei dem kleinen Instrument keine Schwierigkeit bietet. Die Druckmessung selbst lässt sich in wenigen Sekunden ausführen.

Versuchsanordnung.

Mit dem Vakuskop wurden die Wasserdampfdruckkurven für drei Schwefelsäure-Wassergemische im Temperaturbereich von 0° bis 40° gemessen. Die Versuchsanordnung zeigt schematisch die Fig. 4.

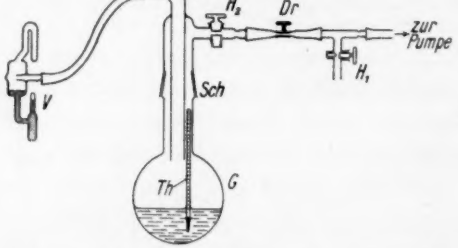

Fig. 4. Versuchsanordnung zur Messung des Wasserdampfdruckes.

In einem durch den Schliff *Sch* auseinandernehmbaren Glaskolben *G* befindet sich die Flüssigkeit, deren Dampfdruck gemessen werden soll. In die Flüssigkeit ragt das Thermometer *Th* hinein. Das Vakuskop ist durch einen Vakuumschlauch mit dem Rohr *r* verbunden, welches im Innern des Kolbens *G* endigt. Der Hahn H_2 schliesst *G* von der Pumpe ab. Zwischen dieser und H_2 befinden sich der Lufteinlasshahn H_1 und die Widerstandsdrossel *Dr*. Die Pumpe evakuierte die Apparatur ständig, um zu verhindern, dass durch kleine Undichtigkeiten und durch Gasabgabe zu grosse Dampfdruckwerte gemessen wurden. Um andererseits zu vermeiden, dass die Wasserdämpfe von der Pumpe zu schnell abgesaugt und somit die Dampfdrucke zu klein gemessen wurden, war die Drossel *Dr* eingeschaltet. Sie bestand aus einem dickwandigen Gummischlauch mit Schlauchklemme. Die Widerstandsdrossel wurde so eingestellt, dass bei vorüber-

gehendem Schliessen des Hahnes H_2 der vom Vakuskop gemessene Dampfspannungswert sich nicht im geringsten änderte. Auf diese Weise wurde erreicht, dass die Dampfspannung im Vakuskop V und in G durch das ständige Absaugen der Gase und Dämpfe nicht beeinflusst, andererseits aber vermieden wurde, dass die Druckmessungen durch Gasentwicklung und Undichtigkeiten zu gross ausfielen.

Ferner erwies es sich als notwendig, während der Messungen an den Säuregemischen die Oberfläche der Flüssigkeit durch Schütteln des Gefässes G ständig zu erneuern. Es zeigte sich nämlich, dass bei ruhender Flüssigkeitsoberfläche ein zu kleiner Dampfdruck gemessen wird, da infolge Verdampfung des Wassers die Oberflächenhaut sehr bald eine höhere Konzentration aufweisen muss als die übrige Flüssigkeit. Der Kolben G wurde im Wasserbad auf verschiedene Temperaturen gebracht.

Messergebnisse.

Zur Messung des Wasserdampfdruckes über Schwefelsäure-Wassergemischen wurde das Kompressionsmanometer c, d benutzt (Fig. 1 bis 3). Das Vakuskop wurde während der Messungen in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperatur 40° bis 45° betrug. Die Skala des käuflichen Instruments wurde durch eine besondere Blechskala ersetzt. Ferner wurde diese Skala nachgeeicht, indem bei einem bestimmten Druck zwischen 3 und 4 mm *Hg*-Säule der abgelesene Wert mit dem vom abgekürzten Barometer i gemessenen Wert verglichen wurde, d. h. das Vakuskop wurde in sich selbst geeicht. Ausserdem wurde bei einem dampffreien Vakuum (Ausfrieren mit flüssiger Luft) das Kompressionsmanometer mit einem geeichten MacLeod-schen Manometer verglichen. Zeigt das Kompressionsmanometer den Druck p_1 an, während mit dem abgekürzten Barometer bzw. dem MacLeod der Druck p_2 gemessen wird, so sind alle Angaben des Kompressionsmanometers mit dem Faktor $\frac{p_2}{p_1}$ zu multiplizieren. Die beiden Eichungen ergaben in mehreren Versuchen den gleichen Faktor $\frac{p_2}{p_1} = 1{\cdot}21$. Mit dem auf diese Weise nachgeeichten Vakuskop wurden die Wasserdampfdrucke über drei Schwefelsäure-Wassergemischen bestimmt. Die Messgenauigkeit betrug 5%.

Diese Messungen haben aus folgendem Grunde Interesse: Vergleicht man die im Tabellenwerk von Landolt-Börnstein angeführten Messungen von Sorel[1]) mit den in den International

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Bd. II, S. 1395. 1923.

Critical Tables enthaltenen Messungen von BLAKE und GREENEWALT[1]), so findet man, besonders bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen, ganz erhebliche Abweichungen der beiden Messungen voneinander. Mit Hilfe des Vakuskops ist es in einfacher Weise möglich, die Zuverlässigkeit der beiden Messungen nachzuprüfen und zwischen ihnen zu entscheiden.

Mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung wurden Schwefelsäure-Wassergemische untersucht, deren Dichten bei 15° C zu 1·5111,

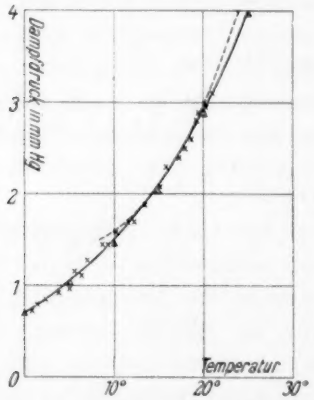

Fig. 5. Wasserdampfdrucke über 60 % iger Schwefelsäure. – – – –: Messungen von SOREL. △: Messungen von BLAKE und GREENEWALT. ×: Messungen mit dem Vakuskop. ———: Ausgleichskurve der mit dem Vakuskop gemessenen Werte.

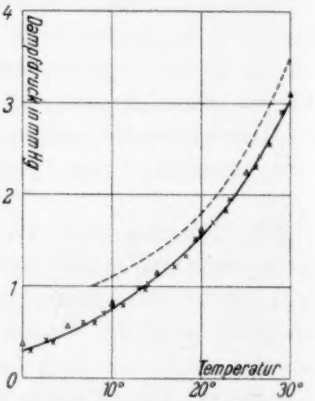

Fig. 6. Wasserdampfdrucke über 66 % iger Schwefelsäure. – – – –: Messungen von SOREL. △: Messungen von BLAKE und GREENEWALT. ×: Messungen mit dem Vakuskop. ———: Ausgleichskurve der mit dem Vakuskop gemessenen Werte.

1·5654 und 1·6215 bestimmt wurden. Diese Gemische entsprechen Schwefelsäurekonzentrationen von etwa 60, 66 und 70 Gewichtsproz. Die Dichten der Gemische wurden vor und nach jeder Messreihe bestimmt, um etwaige Konzentrationsänderungen infolge der Verdampfung zu berücksichtigen. Da aber die im Gefäss *G* befindliche Flüssigkeitsmenge stets sehr gross war, konnte keine merkliche Konzentrationsänderung festgestellt werden.

Die Messergebnisse an den drei Säuren sind durch die Dampfdruckkurven in den Fig. 5 bis 7 dargestellt. Die mit dem Vakuskop erhaltenen Dampfdruckwerte sind als Kreuze eingezeichnet. Ferner

[1]) BLAKE und GREENEWALT, International Critical Tables of numerical data, Physics, Chemistry and Technologie, Bd. III, S. 302. 1928.

enthalten die Figuren die Messungen von SOREL für 60-, 66- und 70 % ige Säure (Dichten bei 15° C: 1·5024 bzw. 1·5691 bzw. 1·6151) und die Messungen von BLAKE und GREENEWALT für 60-, 65- und 70 % ige Säure (Dichten bei 15°: 1·5024 bzw. 1·5578 bzw. 1·6151).

Die mit dem Vakuskop erhaltenen Werte stimmen gut mit den von BLAKE und GREENEWALT gemessenen überein. Die geringen Abweichungen rühren in der Hauptsache davon her, dass die verglichenen Schwefelsäurekonzentrationen etwas verschieden sind. Grösser sind die Abweichungen bei den niedrigeren Temperaturen. Die mit dem Vakuskop gemessenen Dampfdruckwerte sind hier etwas geringer als die von BLAKE und GREENEWALT gemessenen.

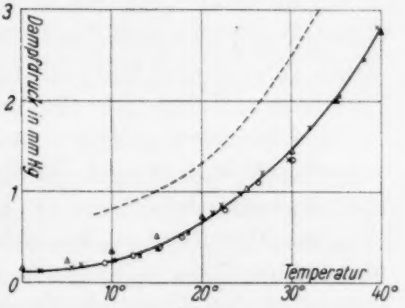

Fig. 7.

Wasserdampfdrucke über 70 % iger Schwefelsäure. – – – –: Messungen von SOREL. △: Messungen von BLAKE und GREENEWALT. ×, ○: Messungen mit dem Vakuskop. ———: Ausgleichskurve der mit dem Vakuskop gemessenen Werte.

Die Messungen von SOREL sind zweifellos ungenau, deshalb bedürfen die im Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN angeführten Dampfdruckwerte einer gründlichen Revision. Die in Fig. 7 durch Kreise bezeichneten Messpunkte sind mit dem Vakuskop gewonnen, während es sich nicht im warmen Wasserbad befand, sondern in unmittelbarer Nähe eines mit einem Bunsenbrenner geheizten Wassergefässes. Diese Messungen zeigen, dass die Benutzung eines Wasserbades nicht unbedingt erforderlich ist, sondern dass die Erwärmung durch die Nähe einer geheizten Apparatur (z. B. Destilliergefäss), oder einer anderen Heizquelle, etwa eines elektrischen Widerstandes, genügt, um genaue Ergebnisse zu erhalten[1]).

Aus den Dampfdruckmessungen mit dem Vakuskop ergibt sich durch Interpolation für die drei untersuchten Schwefelsäure-Wassergemische folgende Dampfdrucktabelle:

[1]) Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen ist zu berücksichtigen, ob infolge der Temperaturdifferenz zwischen dem erwärmten Vakuskop und den übrigen Teilen der Apparatur eine Druckdifferenz entsteht, durch welche die Messergebnisse gefälscht werden (Thermodiffusion). KNUDSEN (Ann. Physik **31**, 205. 1910) hat gezeigt, wie sich die Grösse dieser Druckdifferenz berechnen lässt. Für die oben beschriebene Versuchsanordnung folgt nach der KNUDSENschen Theorie, dass der Druckunterschied zwischen dem Vakuskop und dem Gefäss G so klein ist, dass er nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Wasserdampfdrucke über Schwefelsäure-Wassergemische in mm *Hg*.

Dichte der Säure bei 15° C	Temperatur								
	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
1·5111	0·70	1·05	1·51	2·11	2·92	4·00	—	—	—
1·5654	0·30	0·48	0·75	1·10	1·55	2·17	3·05	—	—
1·6215	0·12	0·15	0·23	0·40	0·66	1·03	1·46	2·04	2·80

Zum Evakuieren der Apparatur wurde die neue rotierende Ölpumpe nach GAEDE benutzt, die speziell für den Gebrauch in chemischen Laboratorien bestimmt ist (Modell VIII der Firma E. Leybolds Nachfolger, Köln). Für die oben beschriebenen Versuche war diese Pumpe besonders geeignet, da sie sehr bequem in wenigen Minuten zu reinigen ist, wenn die Ölfüllung durch das Absaugen der Wasserdämpfe verdorben ist und die Pumpe kein gutes Vakuum mehr gibt. Vor den Messungen an der 70 % igen Säure betrug das Grenzvakuum der Pumpe 0·05 mm *Hg*-Säule. Nach 6stündigem, ununterbrochenem Absaugen der Wasserdämpfe war das Öl aber nicht merklich verdorben. Das Grenzvakuum war immer noch 0·05 mm. Die Zeit für die Ausführung einer ganzen Messreihe an der 70 % igen Säure betrug etwa 4 Stunden. Befand sich in dem Glasgefäss *G* jedoch die etwa 60 % ige Schwefelsäure, so konnte die Pumpe nach 4stündigem Absaugen nur noch einen Druck von 0·4 mm *Hg*-Säule aufrecht erhalten, der also immer noch niedriger war als der kleinste gemessene Dampfdruck. Trotzdem wurde, um sicher zu gehen, während jeder Messreihe an der 60- und 66 % igen Säure die Ölfüllung der Pumpe einmal erneuert. Nach dieser Reinigung gab die Pumpe stets wieder das ursprüngliche Grenzvakuum von 0·05 mm *Hg*-Säule.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass nunmehr die Druckmessungen von Dämpfen im Druckbereich von 5 bis 0·01 mm *Hg*-Säule mit dem Vakuskop in einfachster Weise und mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden können.

Karlsruhe i. B., Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.
20. März 1932.

Studien über die Glaselektrode.

Von

G. Haugaard.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 32.)

Es werden einige Messungen mit der Glaselektrode teils in Tabellenform, teils graphisch mitgeteilt. Einige Überlegungen über die Wirkungsweise der Glaselektrode werden gegeben und deren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gezeigt.

Einleitung.

Scheidet man zwei wässerige Lösungen durch eine dünne Glasmembran, so entsteht, wie M. Cremer[1]) zuerst nachgewiesen hat, zwischen ihnen ein Potentialunterschied, vorausgesetzt, dass die Lösungen voneinander verschieden sind. Da der Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen ein sehr bedeutender Einfluss auf die Grösse des Potentials zukommt, haben namentlich die Biologen grosse Hoffnungen auf die Glaselektrode als Wasserstoffionenelektrode gesetzt, die sich auch zur p_H-Messung in kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten eignen sollte. Inzwischen hat sich aber gezeigt, dass auch andere Ionen als das Wasserstoffion potentialbildend sind, und man muss daher, ehe man nicht die Natur der Elektrode wesentlich genauer kennengelernt hat, sich ihrer Anwendung als Wasserstoffionenelektrode wohl enthalten, oder aber mindestens sich ihrer nur mit der schärfsten Kritik bedienen.

F. Haber und Z. Klemensiewicz[2]) waren die ersten, die theoretische Betrachtungen an ihre Messungen mit der Glaselektrode knüpften. Seither hat sich eine ganze Reihe von Forschern mit der Elektrode beschäftigt und ein grosses experimentelles Material ist zutage gefördert und theoretisch behandelt worden, doch ohne dass man auch nur in groben Zügen sich über ihre Theorie einigen konnte. Der Verfasser kann sich in dieser Abhandlung nicht näher mit der grossen Zahl der hier anzuführenden Untersuchungen beschäftigen, hofft jedoch, in einer späteren Arbeit dazu Gelegenheit zu finden.

[1]) M. Cremer, Z. Biol. **47**, 569. 1906. [2]) F. Haber und Z. Klemensiewicz, Z. physikal. Ch. **67**, 385. 1909.

Experimenteller Abschnitt.

Im folgenden sollen einige Messungen mit dem Glaselektrodenmodell mitgeteilt werden, das von HABER und KLEMENSIEWICZ[1]) angegeben worden ist, und das aus einer aus dem Ende eines einseitig verschlossenen Glasrohres geblasenen Kugel besteht. Nach der Füllung der Elektrode mit der „Innenlösung" wurde sie in die „Aussenlösung" gesenkt, und zwar so, dass die ganze Kugel unter deren Oberfläche tauchte. In die Innen- und Aussenlösung tauchten 3·5 norm. Kaliumchlorid-Kalomelelektroden, deren Heberrohre an der Spitze umgebogen waren, um eine Mischung der spezifisch schweren Lösung der Kalomelelektroden mit den Lösungen der Glaselektrode zu verhindern. Das Potential eines solchen Systems wird ausschliesslich von der Glaselektrode bestimmt, da sich die Wirkungen der Kalomelelektroden aufheben.

Die Potentiale werden nach der Kompensationsmethode gemessen, und zwar mit Hilfe eines LINDEMANN-Elektrometers[2]), das sich durch seine geringe Kapazität (etwa 1 cm) auszeichnet, ein Umstand, der sich im Hinblick auf ein bequemes Tempo der Gleichgewichtseinstellung als wichtig erwiesen hat. Diese Messanordnung unter Verwendung des LINDEMANN-Elektrometers als Nullpunktsinstrument, ist von PHYLLIS TOOKEY KERRIDGE[3]) eingeführt worden. Der Messvorgang ist der folgende: Die Nadel des LINDEMANN-Elektrometers wird geerdet und ihre Stellung im Mikroskop, das mit einem Okularmikrometer versehen ist, abgelesen; sodann verbindet man die eine Kalomelelektrode durch ein Potentiometer mit der Erde, während die andere mit der Nadel des Elektrometers verbunden wird. Nun variiert man die Spannung des Potentiometers, bis die Stellung der Nadel dieselbe ist wie zu Beginn. Dann ist die Spannung des Potentiometers gleich und entgegengesetzt der der Glaselektrode.

Da auf jeder Seite der Glasmembran eine HELMHOLTZsche Doppelschicht bestehen muss, muss man sich fragen, ob die beiden Doppelschichten voneinander unabhängig sind. Ist das nämlich der Fall, so kann man sich nicht, wie das eine Reihe von Forschern getan hat, vorstellen, dass die Potentialdifferenz in einer Diffusion von Wasserstoffionen oder anderen Kationen begründet sei: Zur Beantwortung

[1]) HABER und KLEMENSIEWICZ, loc. cit. [2]) Phil. Mag. **47**, 578. 1924. [3]) PHYLLIS TOOKEY KERRIDGE, Biochem. J. **19**, 611. 1925. J. Sci. Instr. **3**, 404. 1926.

dieser Frage wurden an drei Pufferlösungen nach S. P. L. SØRENSEN[1]) eine Reihe von Messungen mit der gleichen Elektrode vorgenommen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammensetzung der Lösung.

Pufferlösung		p_H
I	2 cm³ „*HCl*“ + 8 cm³ „Citrat“	4·73
II	5 cm³ „Prim. Phosphat“ + 5 cm³ „Sek. Phosphat“ . . .	6·82
III	2 cm³ „*NaOH*“ + 8 cm³ „Borat“	9·48

Die Pufferlösungen wurden nach allen Richtungen kombiniert, so dass alle sowohl als Aussen- (Index A) wie als Innenlösung (Index I) fungierten. Die Messungsergebnisse sind in der unmittelbar verständlichen Tabelle 2 wiedergegeben. Die Vorzeichen beziehen sich auf das Vorzeichen der Elektrode, die in die Aussenlösung taucht. Sind nun die Doppelschichten auf beiden Seiten der Membran unabhängig voneinander, so soll man durch Addition des Potentials der Kombinationen (I_I—II_A) und (II_I—III_A) das Potential der Kombination (I_I—III_A) bekommen, sofern $II_A = II_I$. Die letzte Bedingung trifft nicht ganz zu, sondern das Potential der Kombination (II_A—II_I) ist, wie Tabelle 2 zeigt, −0·024 Volt. Wenn man dies berücksichtigt, so erhält man für (I_I—III_A) den Wert −0·255 Volt, während das gemessene Potential −0·265 Volt war. In Tabelle 3 sind die entsprechenden Werte für die beiden anderen Kombinationen aufgeführt. Die indirekt gefundenen Werte für die verschiedenen Kombinationen stimmen so gut mit den direkt gemessenen überein, wie man es nur erwarten kann, und man kann somit wohl als bewiesen ansehen, dass die beiden Doppelschichten voneinander unabhängig sind.

Tabelle 2.

Innenlösung / Aussenlösung	I	II	III
I	−0·013	+0·103	+0·251
II	−0·127	−0·024	+0·135
III	−0·265	−0·152	−0·010

Potentiale in Volt.

[1]) S. P. L. SØRENSEN, C. r. Carlsberg 8, 32. 1910.

Tabelle 3.

	Gemessen	Indirekt gefunden
$I_I - II_A$	−0·127	−0·120
$I_I - III_A$	−0·265	−0·255
$II_I - III_A$	−0·152	−0·152

Potentiale in Volt.

Überdies hat der Verfasser gefunden, dass man bei Verwendung von Glaselektroden, deren eine (z. B. die innere) Seite versilbert und nicht mit einer Lösung in Berührung ist, und deren Silberschicht zur Nadel des Elektrometers abgeleitet wird, Werte für das Glaselektrodenpotential verschiedener Aussenlösungen messen kann, deren Differenzen die gleichen sind wie die, welche man bei gewöhnlichen Messungen mit konstanter Innenlösung erhält. Dieses Verhalten ist eine weitere Bestätigung der Unabhängigkeit der beiden Doppelschichten.

Zwecks Untersuchung des Einflusses der Natriumchloridkonzentration auf das Potential der Glaselektrode wurden eine Reihe verschieden konzentrierter Lösungen von Natriumchlorid, deren Wasserstoffionenkonzentration gleichzeitig durch Zusatz von Salzsäure oder Natriumhydroxyd variiert worden war, als Aussenlösungen bei einer Messungsreihe benutzt, bei der die Innenlösung immer aus 0·1 norm. Salzsäure bestand. Die Kalomelelektrode der Aussenlösung war bei allen diesen Messungen positiv.

Ungefähr gleichzeitig mit dem Glaselektrodenpotential wurde die Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe einer in der Aussenlösung angebrachten Wasserstoffelektrode gemessen. Fig. 1 zeigt die Anordnung und macht eine weitere Erklärung wohl überflüssig.

Auf Fig. 2 ist das Resultat dieser Messungen graphisch dargestellt, mit p_H als Abszisse und dem Potential als Ordinate; man sieht, dass die Wasserstoffionenkonzentration bei saurer Reaktion grossen Einfluss auf den Potentialwert hat, geringeren bei alkalischer Reaktion, und dass die Natriumchloridkonzentration das Potential stärker bei alkalischer Reaktion beeinflusst als bei saurer. Ähnliche Verhältnisse werden sich wohl auch bei Lösungen anderer Salze geltend machen.

Zur weiteren Untersuchung des Eisensulfs variierender Salzkonzentrationen auf das Glaselektrodenpotential werden darum einige Messungen mit Lithiumchlorid- und Kaliumchloridlösungen bei p_H etwa = 11 vorgenommen. Auch bei diesen Messungen war die Innen-

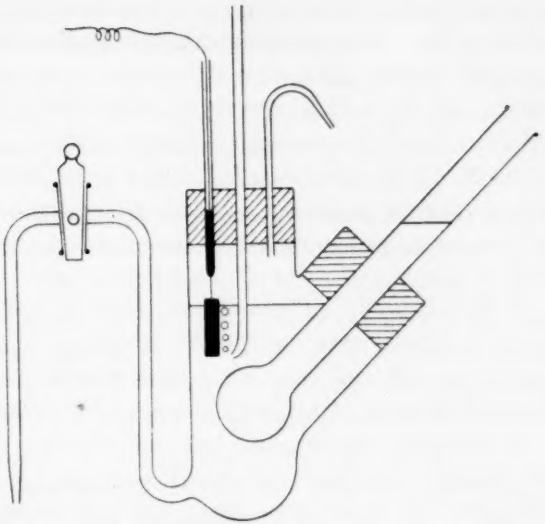

Fig. 1.

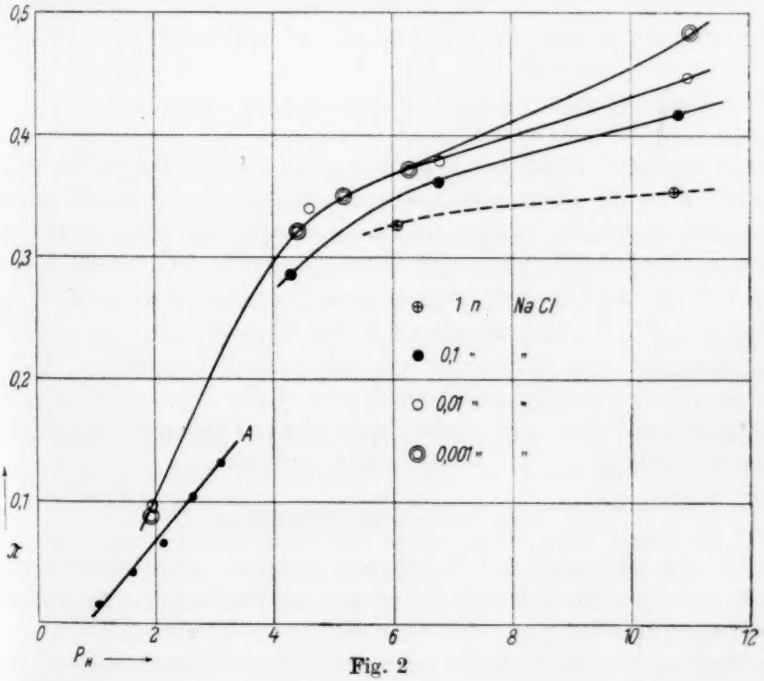

Fig. 2

lösung 0·1 norm. Salzsäure und die Kalomelelektrode der Aussenlösung positiv. Die Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen wurde ebenso wie früher während der Versuche gemessen und für die Abweichungen von $p_H = 11$ Korrektionen angebracht. Da bei jeder Konzentration mehrere Messungen ausgeführt wurden, deren p_H nie mehr als 0·3 von 11 abwich, war dies leicht durchzuführen.

Auf Fig. 3 sind die korrigierten Messungen graphisch dargestellt mit dem negativen Logarithmus der Konzentration als Abszisse und

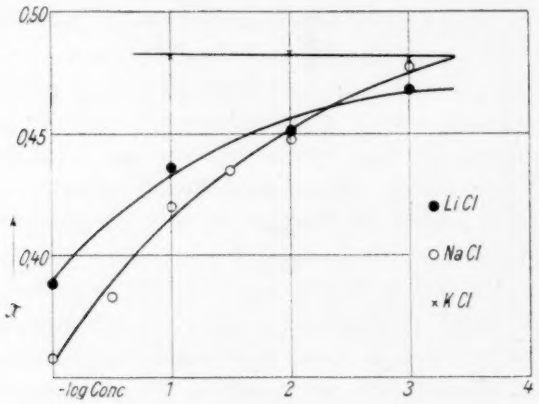

Fig. 3.

dem gemessenen Potential als Ordinate. Es geht aus diesen Messungen hervor, dass die Konzentration von Natriumchlorid sowohl wie die von Lithiumchlorid Einfluss auf das Potential hat, während der Einfluss der Kaliumchloridkonzentration sehr gering ist, jedenfalls unter den Verhältnissen der hier besprochenen Versuche. Ausser diesen Messungen an Salzlösungen wurde auch eine Messungsreihe mit salzfreien *HCl*-Lösungen von variierendem Salzsäuregehalt ausgeführt. Die Resultate dieser Messungen sind auf Kurve *A* der Fig. 2 wiedergegeben. Das gemessene Potential wächst auch hier mit fallender Wasserstoffionenkonzentration, doch ist der Zuwachs linear.

Theoretische Betrachtungen.

Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass die Glaselektrode, abgesehen von ihrer Funktion als Wasserstoffionenelektrode, zugleich auch Elektrodenfunktion gegenüber einer Menge anderer Ionen haben kann. Da Membranpotentiale dieser Art nicht allein für Glas charakteristisch

sind, sondern auch an aus Stoffen wie Quarz, Paraffin und Wachs bestehenden Membranen auftreten, Stoffen also, die in chemischer Beziehung äusserst unwirksam gegenüber wässerigen Elektrolyten sind, ist es nur natürlich, die Ursache für die Entstehung dieser Potentiale eher in physikalischen Erscheinungen zu suchen, als in einer chemischen Wechselwirkung zwischen dem Material der Membran und der umgebenden Lösung. Wir wollen als Beispiel die wässerige Lösung eines uni-univalenten Salzes betrachten, dessen Ionen verschieden gross seien. Wenn man annimmt, dass der Membran nur eine rein mechanische Funktion als Begrenzungswand zukommt, so werden die kleineren Ionen näher an die Wand herankommen können als die grösseren, und es wird sich damit eine aus den verschieden grossen Ionen bestehende elektrische Doppelschicht längs der Wand ausbilden.

Das Vorzeichen des auf diese Weise entstehenden Potentials ist dann von der relativen Grösse der beiden Salzionen abhängig. Ist z. B. das positive Ion das kleinere, so wird die Doppelschicht ihre positive Seite gegen die Membran wenden. Die Grösse des Potentials wird abhängig sein teils vom Unterschied zwischen den Ionenradien und teils von der Salzkonzentration in der Lösung; es wird mit zunehmender Differenz der Ionenradien und zunehmender Salzkonzentration wachsen.

Diese qualitative Betrachtung passt gut zu den Beobachtungen, die im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilt worden sind. Erstens gibt sie eine unmittelbar einleuchtende Erklärung dafür, dass die Potentiale der beiden Membranseiten voneinander unabhängig sind. Weiter fügen sich die in den Fig. 2 und 3 graphisch dargestellten Messungsergebnisse gut in die auf Grund der eben skizzierten Vorstellungen zu erwartenden Verhältnisse, wie nunmehr gezeigt werden soll.

Die Radien der in Betracht kommenden Ionen haben nach Born[1]) (Fajanssche Werte, umgerechnet von Born) folgende Grössen in Ångström-Einheiten: Cl' 2·13, $K^{\cdot}$ 2·00, $Na^{\cdot}$ 1·59, $Li^{\cdot}$ 1·49. Die Radien der Wasserstoff- und Hydroxylionen sind hier nicht mit angeführt, da man, soweit dem Verfasser bekannt ist, keine den Fajansschen entsprechenden Bestimmungen dieser Grössen ausgeführt hat. Doch muss man nach allem, was man bisher weiss, wohl annehmen, dass sie bedeutend kleiner sind als die untersuchten Salzionen. Man könnte auch meinen, dass die Ionenbeweglichkeiten ein geeignetes Mass für

[1]) Born, Z. Physik 1, 45. 1920.

den Ionenradius abgeben müssten. Doch sind diese nach der Meinung des Verfassers eine zu komplizierte Funktion des Ionenradius, und er hat deshalb die FAJANS-BORNschen Werte vorziehen zu sollen geglaubt.

Die Innenlösung war bei allen Messungen die gleiche, nämlich 0·1 norm. Salzsäure. Das Grenzflächenpotential dieser Lösung muss nach den obenstehenden Betrachtungen gross sein (auf Grund des grossen Unterschiedes der Radien von Wasserstoff- und Chlorion und auf Grund der hohen Konzentration der Lösung) und dessen Vorzeichen muss so sein, dass die dem Glas benachbarte Grenzschicht positiv ist. Andere Salzsäurelösungen werden also demgemäss zur Ausbildung ebenso orientierter, aber im Potentialwert konzentrationsabhängiger Doppelschichten Anlass geben. Bei den Messungen also, die bei konstanter (0·1 norm.) Innenkonzentration an Salzsäure und mit verschiedenen, aber stets geringeren als 0·1 norm. Salzsäurekonzentrationen in der Aussenlösung ausgeführt sind, wird das gemessene Potential die Differenz dieser beiden Doppelschichtpotentiale darstellen, und zwar so, dass die in die Aussenlösung tauchende Kalomelelektrode positiv geladen ist und der numerische Wert des Potentials um so grösser wird, je kleiner die Salzsäurekonzentration der Aussenlösung gehalten wird. Dies ist, wie die Kurve *A* der Fig. 2 zeigt, auch der Fall.

Wir wollen nun die Versuche betrachten, die mit Salzlösungen gegen 0·1 norm. Salzsäure als Innenlösung ausgeführt wurden. Da die Kationen aller untersuchten Salze kleiner sind als das Anion (Cl'), so wird auch die Doppelschicht an der Aussenseite der Membran bei allen Messungen mit der positiven Seite gegen das Glas gerichtet sein. Das gemessene Potential ist daher wie früher die Differenz der beiden Einzelpotentiale. Je grösser diese Differenz gefunden wird, desto kleiner muss man das Potential an der Aussenseite der Membran annehmen, da im Einklang mit den früher entwickelten Vorstellungen das Innenpotential (0·1 norm. Salzsäure) bei allen Messungen konstant und grösser sein muss, als das von der Salzlösung herrührende Aussenpotential.

Betrachten wir nun Fig. 2, so sehen wir, dass die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Potentialbildung bei saurer Reaktion am grössten und gleichzeitig die der Natriumchloridkonzentration klein ist. Im neutralen und alkalischen Gebiet dagegen ist, wie zu erwarten, der Einfluss einer Veränderung der Natriumchloridkonzentration gross.

Aus den auf Fig. 3 graphisch wiedergegebenen Messungen ist zu ersehen, dass Variationen der *NaCl*- sowohl wie der *LiCl*-Konzentration Einfluss auf die Grösse des gemessenen Potentials — bei konstantem p_H — haben, Änderungen der *KCl*-Konzentration dagegen bedeutungslos sind. Nach unserer Kenntnis der Grösse der entsprechenden Ionenradien ist dies gerade das zu erwartende Resultat. Ferner ist bei der geringsten gemessenen Konzentration (0·001 norm.) das Potential aller drei Salzlösungen etwa gleich gross, was auch vollkommen unseren Vorstellungen über die Potentialbildung entspricht. Es sollen nämlich bei genügend kleinen Salzkonzentrationen sich die Hydroxylionen bereits bemerkbar machen können. Bei $p_H = 11$, der Reaktion der Versuche, ist die Wasserstoffionenkonzentration verschwindend und die Hydroxylionenkonzentration zwar klein, aber nicht bedeutungslos. Die Hydroxylionen werden zusammen mit dem Kation des Salzes ein Grenzpotential von einer der früher beschriebenen entgegengesetzten Orientierung ausbilden können, und bei einem gewissen p_H-Wert muss so das Grenzpotential Null werden, d. h. die Doppelschicht verschwinden.

Bei noch grösseren p_H-Werten wird sich die Doppelschicht dann umgekehrt orientieren und das gemessene Potential die Summe der beiden Einzelpotentiale werden. Die Potentialwerte für ein und dieselbe Salzkonzentration, aber wechselnde Acidität, sollen daher mit wachsendem p_H steigen. Da aber die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für den Potentialwert mit steigendem p_H schwindet, die Bedeutung der Hydroxylionen zugleich wächst, und bei halbwegs grosser Salzkonzentration ein Bereich existieren muss, wo die Bedeutung der Ionen des Wassers gegenüber der des Salzes zurücktritt, so muss man erwarten, dass die p_H-Potentialkurve in diesem Bereich einen Wendepunkt haben wird. Diesen Wendepunkt sieht man auf Fig. 2 sehr deutlich. Im p_H-Bereich der dem Wendepunkt benachbarten Kurventeile ist also die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration klein bei grosser Salzkonzentration; es wird somit in diesem p_H-Bereich die Brauchbarkeit der Glaselektrode als Wasserstoffionenelektrode am meisten illusorisch werden.

Es ist keineswegs sicher, dass Potentialbildungsvorgänge der hier besprochenen Art erschöpfend in der vorstehenden Weise beschrieben werden können, indem man die Membran nur als mechanische Scheidewand auffasst. Man könnte sich gut vorstellen, dass der Sprung im dielektrischen Verhalten, der sich an der Grenze zwischen Flüssigkeit

und Glas findet, die Ursache für die Bildung einer HELMHOLTZschen Doppelschicht abgeben kann. Man weiss aus der Elektrostatik, dass ein geladener punktförmiger Körper, der sich in einem Medium mit einer gewissen Dielektrizitätskonstante befindet, von einem anderen Körper, dessen Dielektrizitätskonstante grösser ist als die des Mediums, angezogen wird bzw. im umgekehrten Falle abgestossen wird, und dies mit einer Kraft, welche, wenn die Grenzfläche plan ist, folgendermassen wiedergegeben werden kann:

$$K = \frac{\varepsilon^2}{4x^2} \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2};$$

D_1 und D_2 in dieser Formel sind die Dielektrizitätskonstanten, ε ist die Ladung und x der Abstand der beiden Körper. Dieses Verhältnis ist von C. WAGNER[1]) dazu benutzt worden, die Tatsache zu erklären, dass Salzlösungen eine grössere Oberflächenspannung gegen Luft haben, als reines Wasser, und daher in der Oberflächenschicht verhältnismässig weniger Salz enthalten müssen, als in der übrigen Flüssigkeit; weiter hat J. A. CHRISTIANSEN[2]) zu einigen Überlegungen über den osmotischen Druck salzhaltiger Proteinlösungen eine ähnliche Betrachtungsweise verwendet.

Da die Dielektrizitätskonstante des Wassers 80 ist und die Dielektrizitätskonstanten für Glas, Quarz, Paraffin und Bienenwachs (in derselben Reihenfolge aufgeführt) 7 bis 8, 3·8, 2 und 4·8 sind, wird es sich in unserem Falle um eine Abstossung der Ionen der Lösung von der Oberfläche von Membranen handeln, die aus den erwähnten Stoffen bestehen. In erster Näherung werden diese Kräfte nur dann die Ausbildung eines Potentials verursachen, wenn die numerische Ladung der Ionen verschieden ist, und das Vorzeichen des Potentials wird davon abhängig sein, ob das positive oder das negative Ion die grössere Ladung trägt. Leider verfügt der Verfasser gegenwärtig noch nicht über Experimente, die diese Seite des Potentialbildungsvorgangs an Membranen beleuchten könnten.

Zusammenfassung.

1. Es wird experimentell belegt, dass die zwei Doppelschichten an den beiden Seiten der Membran einer Glaselektrode voneinander unabhängig sind.

---

[1]) C. WAGNER, Physikal. Z. **25**, 474. 1924. [2]) J. A. CHRISTIANSEN, C. r. Carlsberg **17**, Nr. 6. 1928.

2. Es wurden Potentialmessungen mit derselben Glaselektrode und konstanter Innenlösung vorgenommen, bei denen die Aussenlösung aus Salzsäure- oder Lithiumchlorid-, Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen von verschiedenen Konzentrationen bestand. Diese Messungen sind graphisch wiedergegeben.

3. Es wird eine Hypothese zur Erklärung des Mechanismus der Potentialbildung in diesen Fällen gegeben, welche besonders für uniunivalente Salze gilt, und es wird gezeigt, dass die Versuchsresultate qualitativ in voller Übereinstimmung mit der Hypothese stehen.

4. Es wird die Möglichkeit diskutiert, dass der Sprung im dielektrischen Verhalten, der sich beim Übergang von Lösung zu Glas findet, bei Ionen verschiedener Wertigkeit die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht verursachen kann.

Herrn Prof. Dr. S. P. L. Sørensen, dem Vorstand der chemischen Abteilung des Carlsberg Laboratoriums, bringt der Verfasser seinen besten Dank für die ausgezeichneten Arbeitsverhältnisse, deren er sich bei der Durchführung des experimentellen Teils dieser Arbeit erfreuen konnte. Weiter wünscht er Herrn Prof. Dr. J. A. Christiansen für das fördernde Interesse zu danken, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Kopenhagen, Carlsberg Laboratorium.

Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen.

5. Über die Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen.

Von

Á. v. Kiss.

Nach Untersuchungen von. I. Bossányi.

(Eingegangen am 31. 1. 32.)

Es wird die Neutralsalzwirkung bei der Persulfat-Jodionenreaktion in konzentrierten Salzlösungen behandelt.

1. Einleitung.

In zwei früheren Arbeiten[1]) haben wir bei der Persulfat-Jodionenreaktion die Neutralsalzwirkung in mittelstarken bzw. in konzentrierten Salzlösungen behandelt. An diesen Artikeln haben W. Oostveen[2]) und A. Parts[3]) Anstoss genommen. Nachdem wir die aus verschiedenen Gründen zeitweise unterbrochenen Versuche wieder aufgenommen haben, möchten wir zeigen, dass die Einwände der genannten Forscher nicht stichhaltig sind.

2. Die Kontrolle der alten Versuchsdaten.

Bei der Untersuchung der Neutralsalzwirkung der Persulfat-Jodionenreaktion haben wir bis jetzt[4]) neben der Reaktion:

$$S_2O_8'' + 2J' = 2SO_4'' + J_2 \qquad (1)$$

die Persulfat-Trijodionenreaktion:

$$S_2O_8'' + 2J_3' = 2SO_4'' + 2J_2 \qquad (2)$$

vernachlässigt. Weiterhin, weil uns die richtigen K_c-Konstanten der J_3'- bzw. J_2Cl'-Dissoziation damals noch nicht zur Verfügung standen, haben wir bei der Berechnung der freien Jodionenkonzentration die Änderung von K_c mit der Salzkonzentration bzw. in Chloridlösungen sogar das J_2Cl'-Gleichgewicht unberücksichtigt gelassen und $K_1 = 0{\cdot}0061$[5])

[1]) Z. physikal. Ch. **128**, 71. 1927. **134**, 26. 1928. [2]) W. Oostveen, Rec. Trav. chim. **48**, 697. 1929. [3]) A. Parts, Acta Comm. Univ. Tartuensis **18**, 92. 1930. [4]) A. v. Kiss und V. Bruckner, Z. physikal. Ch. **128**, 72. 1927. A. v. Kiss und I. Bossányi, Z. physikal. Ch. **134**, 26. 1928. Rec. Trav. chim. **47**, 620. 1928. A. v. Kiss und L. Hatz, Rec. Trav. chim. **48**, 7. 1929. [5]) J. N. Brönsted und K. Pedersen, Z. physikal. Ch. **103**, 307. 1922. Wenn wir mit falschen Zahlen rechnen mussten, so haben wir nicht den für verdünnte Lösungen gültigen Wert $K_1 = 0{\cdot}00140$ genommen, sondern einen solchen, welcher weniger steigende Werte gibt.

gesetzt. Dies haben C. V. KING und E. JETTE[1]) bzw. OOSTVEEN beanstandet und die Richtigkeit der so gewonnenen Daten bezweifelt. Um die Berechtigung dieses Widerspruchs zu prüfen, sind wir folgenderweise verfahren.

Weil bei den alten Versuchen die Jodbildung nicht lange genug verfolgt wurde, so haben wir in konzentrierten Lösungen einiger Neutralsalze, sogar mit Jodzusatz, Versuche ausgeführt. Dabei wurden die Jod- bzw. die Trijodionenkonzentrationen mit den richtigen K_1- und K_2-Werten berechnet[2]). Auf Verlangen der Redaktion haben wir diese Versuche nicht in extenso wiedergegeben. Was die experimentellen Einzelheiten und den Gang der Berechnungen betrifft, verweisen wir auf unsere frühere Arbeit[3]). Ausserdem haben wir bei gleichen Versuchsbedingungen die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion (1) mit der Thiosulfatmethode gemessen[4]). Die beiden Methoden führten innerhalb der Versuchsfehler zu gleichen Resultaten (Tabelle 1). Dies bedeutet, dass die Thiosulfatmethode auch in konzentrierten Salzlösungen zu richtigen Resultaten führt. So haben wir ein einfaches Verfahren gehabt, die alten Versuchsdaten zu kontrollieren.

Tabelle 1. $KJ = 0{\cdot}025$, $K_2S_2O_8 = 0{\cdot}00625$ mol.

Neutralsalz	K_1 Anfangsgeschwindigkeit	K_1	Abweichung in Prozent
0·5 norm. $MgSO_4$ . .	0·351	0·352	+ 0·28
2·0 „ $MgSO_4$ . .	0·835	0·853	+ 2·10
1·0 „ $NaCl$ . . .	0·617	0·627	+ 1·62
2·0 „ $NaCl$ . . .	1·15	1·15	0·00
2·0 „ KCl	2·02	1·96	− 2·97

Wie ersichtlich (Tabelle 2), stimmen, zwei oder drei Fälle ausgenommen, die mit der Thiosulfatmethode gewonnenen K_1-Werte mit den alten Versuchsdaten überein[5]). Ein Zeichen dafür, dass wir trotz der Vernachlässigung der Reaktion (2) die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) richtig bestimmt haben. Die Ursache davon ist, dass

[1]) C. V. KING und E. JETTE, J. Am. chem. Soc. **51**, 1043. 1929. [2]) Á. v. KISS und A. URMÁNCZY, Z. anorg. Ch. **202**, 172. 1931. [3]) Rec. Trav. chim. **5**, 434. 1932. [4]) Die Beschreibung dieses Verfahrens siehe Rec. Trav. chim. **51**, 434. 1932. [5]) Bei den übrigen, der Kürze wegen hier nicht angeführten Versuchsdaten dient die Tabelle 3 zur Kontrolle. Bei $LiCl$ sind die für 4·0-, 6·0- und 8·0 norm. Salzlösungen angegebenen Daten in der Tabelle 4 in Z. physikal. Ch. **134**, 30. 1928 unrichtig. Sie sollten für 3·0-, 4·0- und 6·0 norm. Lösungen gelten.

Tabelle 2. $KJ = 0{\cdot}025$, $K_2S_2O_8 = 0{\cdot}00625$ mol.

Neutralsalz	K_1	K_1 alt.	Abweichung in Prozent
1·0 norm. $NaCl$	0·609	0·628	+ 2·48
2·0 „ $NaCl$	1·14	1·24	+ 8·77
3·0 „ $NaCl$	1·92	2·05	+ 6·77
4·0 „ $NaCl$	3·00	3·38	+ 12·6
0·5 „ Na_2SO_4 . . .	0·349	0·340	− 2·58
1·0 „ Na_2SO_4 . . .	0·517	0·523	+ 1·16
2·0 „ Na_2SO_4 . . .	0·944	0·954	+ 1·06
3·0 „ Na_2SO_4 . . .	1·82	1·94	+ 6·59
0·5 „ KNO_3	0·590	0·573	− 2·88
1·0 „ KNO_3	0·890	0·906	− 1·80
2·0 „ KNO_3	1·38	1·32	− 4·35
3·0 „ KNO_3	1·75	2·01	+ 14·9
0·5 „ $MgSO_4$ . . .	0·346	0·328	+ 5·20
1·0 „ $MgSO_4$ . . .	0·451	0·456	+ 1·11
2·0 „ $MgSO_4$ . . .	0·821	0·828	+ 0·85
3·0 „ $MgSO_4$ . . .	1·47	1·55	+ 2·04
4·0 „ $MgSO_4$ . . .	2·36	2·46	+ 4·04
0·5 „ $LiCl$	0·302	0·312	+ 3·30
1·0 „ $LiCl$	0·452	0·468	+ 3·58
2·0 „ $LiCl$	0·881	0·899	+ 2·04

wir immer mit Jodionenüberschuss gearbeitet und die Reaktion nicht lange verfolgt haben. Daran haben KING und JETTE bzw. OOSTVEEN bei der Kritik unserer Arbeiten nicht gedacht. Wenn sie zur Kontrolle auch einige Versuche bei den von uns benutzten Konzentrationen der Neutralsalze ausgeführt hätten, so wäre uns diese Arbeit erspart geblieben.

3. Die Einwände von Parts.

Unsere früheren Arbeiten[1]) werden von PARTS folgenderweise erwähnt: „Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die sich in den Arbeiten dieser Autoren finden, stimmen miteinander nicht überein. Ganz abgesehen davon, dass die Absolutwerte der Konstanten in den beiden Arbeiten verschieden sind." Diese Behauptungen beruhen darauf, dass wir, was PARTS nicht beachtet hatte, in den beiden Arbeiten die Reaktionskomponenten in verschiedenen Konzentrationen

[1]) A. v. KISS und BRUCKNER, Z. physikal. Ch. **128**, 17. 1927. A. v. KISS und L. BOSSÁNYI, Z. physikal. Ch. **134**, 26. 1928.

benutzt und die Konstanten mit verschiedenen Potenzen von zehn multipliziert haben. Mit dieser Anmerkung werden unsere Arbeiten erledigt und die von uns gefundenen Regelmässigkeiten der Neutralsalzwirkung nochmals ausführlich besprochen und bestätigt gefunden.

Von unseren Versuchsdaten wird erst dann wieder Kenntnis genommen, wenn die Neutralsalzregel von G. GRUBE und G. SCHMID[1]) besprochen wird. Hier kommt PARTS uns gegenüber zu dem Resultat, dass diese Regel auf die besprochene Reaktion nicht anwendbar sei. Dies begründet er, unserem reichen Versuchsmaterial gegenüber, auf je drei Versuchsdaten. Sein Verfahren ist schwer zu verstehen, weil eines von seinen Versuchsdaten in dem Konzentrationsgebiet liegt, bei welchem, wie wir es in der von ihm kritisierten Arbeit gezeigt haben, von der Gültigkeit der genannten Regel noch nicht die Rede sein kann. Weiterhin hat er sich nicht die Mühe genommen, die Richtigkeit unserer Versuchsdaten bei diesen Konzentrationen, bei welchen nach uns die Regel gültig ist, zu kontrollieren. Wenn auch damit die

Tabelle 3. $KJ = 0{\cdot}0250$, $K_2S_2O_8 = 0{\cdot}00625$ mol.

Neutralsalz	0·25	0·50	1·00	1·50	2·00	2·50	3·00	4·00	5·00	6·00	7·00	8·00
KCl	0·433	0·668	1·10	1·55	2·02	2·61	3·24					
KNO_3 . . .	0·415	0·598	0·898	1·23	1·36	1·55	1·74					
K_2SO_4 . . .	0·385	0·577	0·889									
$NaCl$	0·289	0·389	0·617	0·876	1·15	1·53	1·90	2·92	4·61			
$NaClO_3$ . .	0·300	0·384	0·555	0·727	0·912	1·11	1·29	1·74	2·28			
$NaNO_3$. . .	0·272	0·365	0·525	0·714	0·844	1·08	1·19	1·52	2·04	2·51		
Na_2SO_4 . .	0·268	0·357	0·522	0·680	0·934	1·20	1·49					
$LiCl$	0·242	0·319	0·478	0·645	0·940	1·16	1·49	2·98	4·59	9·23	12·6	25·6
$LiNO_3$ . . .	0·191	0·244	0·347	0·446	0·569	0·712	0·915	1·24	1·70	2·49		
Li_2SO_4 . . .	0·231	0·295	0·428	0·584	0·752	0·991	1·27	1·81	3·45			
H_4NCl . . .	0·393	0·602	0·985	1·44	1·82	2·42	3·08	4·50	6·56			
H_4NNO_3 . .	0·429	0·595	0·892	1·12	1·45	1·70	1·95	2·62	3·28	4·05		
$(H_4N)_2SO_4$.	0·338	0·490	0·760	1·11	1·37	1·79	2·15	3·26	5·09	7·18		
$MgCl_2$ . . .	0·341	0·441	0·647	0·939	1·22	1·76	2·22	3·73	7·77	11·1		
$Mg(NO_3)_2$. .	0·305	0·401	0·570	0·703	1·01	1·23	1·61	2·73	4·43	6·79		
$MgSO_4$ . . .	0·287	0·351	0·494	0·677	0·835	1·11	1·47	2·21	4·08			
$CaCl_2$. . . .	0·406	0·540	0·824	1·14	1·62	2·11	3·07	5·27	8·62	15·5	25·0	37·8
$Ca(NO_3)_2$ . .	0·391	0·496	0·725	0·962	1·21	1·52	1·86	2·86	3·84	7·00		
$Sr(NO_3)_2$ . .	0·403	0·545	0·800	1·03	1·30	1·64	2·04	2·75	3·71			
$BaCl_2$. . . .	0·690	0·956	1·43	2·01	2·88	3·81						
$Zn(NO_3)_2$. .	0·360	0·478	0·715	0·993	1·31	1·71	2·32					
$ZnSO_4$ . . .	0·293	0·368	0·534	0·710	0·913	1·23	1·61	2·82				

[1]) G. GRUBE und G. SCHMID, Z. physikal. Ch. **112**, 74. 1924.

Einwände von PARTS erledigt sind, so haben wir doch unsere alten Versuche wiederholt bzw. ergänzt. Bei dieser Kontrolle wurde die Thiosulfatmethode benutzt (Tabelle 3). Bei uns fallen die Konstanten etwas höher aus als bei PARTS, weil er ohne Trijodionenkorrektion gerechnet hatte. Wenn die log k_1-Werte bzw. die Salzkonzentrationen als Ordinaten bzw. als Abszissen aufgetragen werden, so bekommt man von 2 norm. Salzkonzentration an bei allen untersuchten Neutralsalzen einen linearen Zusammenhang. Ein Zeichen dafür, dass unsere früheren, aus viel weniger Versuchsdaten gezogenen Folgerungen richtig sind. So sind die Einwände von PARTS nicht stichhaltig. Wie damals, so möchten wir auch jetzt betonen, dass wir aus diesen Versuchsdaten keine weitgehenden Folgerungen ziehen wollen. Es ist die Aufgabe der weiteren Forschung zu entscheiden, inwieweit diese Regel auch auf die übrigen Ionenreaktionen anzuwenden sei. Es sind in der Hinsicht Versuche im Gange.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass die Thiosulfatmethode auch in konzentrierten Salzlösungen zu richtigen Resultaten führt.

2. Es wird gezeigt, dass die alten bzw. neueren Versuchsdaten innerhalb der Versuchsfehler miteinander übereinstimmen.

3. Demzufolge wird gezeigt, dass die gegen unsere früheren Arbeiten erhobenen Einwände von KING und JETTE bzw. von OOSTVEEN nicht stichhaltig sind.

4. Es wird PARTS gegenüber wiederholt gezeigt, dass die Regel von GRUBE und SCHMID von 2 norm. Salzkonzentration angefangen, für die besprochene Reaktion gültig ist.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem „Rockefeller-Fonds“ für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn), 2. Chemisches Institut der Universität.
Dezember 1931.

Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung.

Von

G. Pesce.

XXII. Mitteilung der „Refraktometrischen Untersuchungen" von K. Fajans und Mitarbeitern[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 4. 32.)

Im Anschluss an frühere Untersuchungen wird die scheinbare Refraktion von gelösten $CaCl_2$, $SrCl_2$ und Na_2CO_3 bei 25·0° im Konzentrationsgebiet von etwa 1 mol. bis zur Sättigung gemessen. Die Abstufung der Konzentrationsgänge bei $SrCl_2$ und $BaCl_2$ wird auf Grund der Auffassung, dass die Gänge den refraktometrischen Effekt der Ionenassoziation darstellen, in qualitativen Zusammenhang mit der Abstufung der osmotischen Koeffizienten gebracht.

1. Experimentelles.

In der Arbeit von Z. Shibata und P. Hölemann (XX) wurde unter anderem der Konzentrationsgang der Äquivalentrefraktion von $BaCl_2$ bei 25° bestimmt. Als Ergänzung dazu wurden nunmehr die Gänge von $CaCl_2$ und $SrCl_2$ untersucht. Da es weiter von Interesse war, den Refraktionsgang eines Carbonats genau zu bestimmen, wurde auch Na_2CO_3 gemessen.

Die verwendeten Salze wurden als Garantiescheinpräparate von de Haën bezogen. Von geringen unlöslichen Verunreinigungen wurde abfiltriert. Die Verunreinigungen waren auf Grund der Angaben des Analysenscheins bei allen Präparaten kleiner als 0·3‰. Eine spektroskopische Prüfung bei $CaCl_2$ ergab keine 1‰ überschreitende Verunreinigung durch Alkalimetalle. Auch *Sr* und Sulfat waren nicht nachweisbar. Bei Na_2CO_3 verlief die Prüfung auf Halogenid und Sulfat negativ. Die Salze wurden deshalb ohne weitere Reinigung verwandt.

[1]) Von früheren Mitteilungen werden hier zitiert: IX: H. Kohner, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 427. 1928. X: W. Geffcken und H. Kohner, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 456. 1928. XI: W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929. XIV: K. Fajans und H. Kohner, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 241. 1930. XVI: P. Wulff und A. Heigl, Z. Krist. **77**, 84. 1931. XX: Z. Shibata und P. Hölemann, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 347. 1931. In dieser Mitteilung soll es auf S. 353 in der Überschrift der Tabelle heissen: In der ersten Spalte C_g, in der letzten Spalte $R_\beta - R_\alpha$. XXI: K. Fajans, P. Hölemann und Z. Shibata, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 354. 1931.

Bezüglich der Aufbewahrung und Verdünnung der konzentrierten Urlösungen vgl. die früheren Arbeiten (insbesondere IX).

Die Konzentration der Urlösungen wurde durch Eindampfen ermittelt (vgl. X). Bei $CaCl_2$ und $SrCl_2$ wurde besonders darauf geachtet, dass keine Zersetzung durch Hydrolyse stattfand. Zu dem Zweck wurde im Vakuum zuerst bei 70° bis 120° die Lösung bis zur Trockne eingedampft und erst dann bei 300° das Salz bis zur Konstanz getrocknet. Dass keine Hydrolyse eintrat, konnte durch Vorschalten einer Waschflasche mit $AgNO_3$-Lösung nachgeprüft werden. Beim $SrCl_2$ wurde ausserdem eine Analyse so ausgeführt, dass durch Zugabe einer bestimmten überschüssigen Menge von Na_2CO_3 zu einer gewogenen Menge Urlösung das Sr als Carbonat gefällt wurde, und dann Niederschlag und Lösung zusammen vorsichtig zur Trockne eingedampft und bis zur Konstanz erhitzt wurden. Die Übereinstimmung der Analysen ergibt sich aus folgenden Zahlen. Durch direktes Eindampfen wurde als Gehalt der Urlösung gefunden: beim $CaCl_2$ 42·736 und 42·732%, beim $SrCl_2$ 32·253 und 32·253%, während bei Zusatz von Na_2CO_3 sich 32·254% ergab. Ähnlich war die Übereinstimmung bei der Na_2CO_3-Lösung.

Wegen der Messung von Dichte und Brechungsindex vgl. X. Eine gewisse Verbesserung bei der Messung des Brechungsindex besteht in folgendem. Für Untersuchungen bei höheren Temperaturen sowie an Flüssigkeiten, die Kitte angreifen, hatte es sich im hiesigen Laboratorium als wünschenswert erwiesen, den Trog des PULFRICHschen Refraktometers unter möglichster Vermeidung von Kitt auf dem Prisma zu befestigen. Die für diesen Zweck von der Firma Zeiss gelieferte Form des Prismas ermöglicht das Aufsetzen des Troges mit Hilfe eines Schliffes. Der Heizer war wie früher auf den Trog aufgeschliffen (vgl. X), wurde aber jetzt so konstruiert, dass sich in ihm die Temperatur der Heizflüssigkeit direkt messen liess. Eine nähere Beschreibung dieser Verbesserungen wird in einer späteren Arbeit erfolgen. Die Temperaturschwankungen im Thermostaten für die Dichtebestimmungen sowie im Heizer des Refraktometertroges betrugen $\pm {}^1/_{100}°$, haben also bei unserer Genauigkeit keinen Einfluss.

2. Ergebnisse der Messungen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Fig. 1 zusammengestellt. Wie aus der Figur ersichtlich ist, ändert sich die scheinbare Refraktion der gelösten Salze linear mit der Gewichtskonzentration C_g. Zur

Tabelle 1.

C_g	d_4^{25}	$n_{D_3}^{25}$	R_{D_3}
$^1/_2\ CaCl_2\ (A = 55{\cdot}49)$.			
0	0·99707	1·33257	$(9{\cdot}42_0)$
2·5731	1·10448	1·36318	9·368
4·1845	1·16414	1·37992	9·339
5·0982	1·19570	1·38868	9·320
7·5174	1·27260	1·40986	9·279
9·7362	1·33484	1·42652	9·235
13·440	1·42098	1·44836	9·157
$^1/_2\ SrCl_2\ (A = 79{\cdot}26)$.			
0	0·99707	1·33257	$(10{\cdot}01_0)$
1·9040	1·12124	1·35737	9·976
2·2789	1·14424	1·36185	9·966
3·9077	1·23943	1·38019	9·936
4·6565	1·28057	1·38798	9·923
6·0022	1·35126	1·40118	9·895

C_g	d_4^{25}	$n_{D_3}^{25}$	R_{D_3}
$^1/_2\ Na_2CO_3\ (A = 53{\cdot}00)$.			
1. Messreihe.			
0	0·99707	1·33256	$(6{\cdot}27_0)$
0·9518	1·04671	1·34300	6·283
1·8494	1·09000	1·35170	6·296
2·6585	1·12690	1·35887	6·303
2. Messreihe.			
0	0·99707	1·33257	$(6{\cdot}27_0)$
1·3298	1·06535	1·34679	6·290
3·6322	1·16887	1·36683	6·314
3·7154	1·17221	1·36744	6·316
4·9102	1·22260	1·37657	6·322

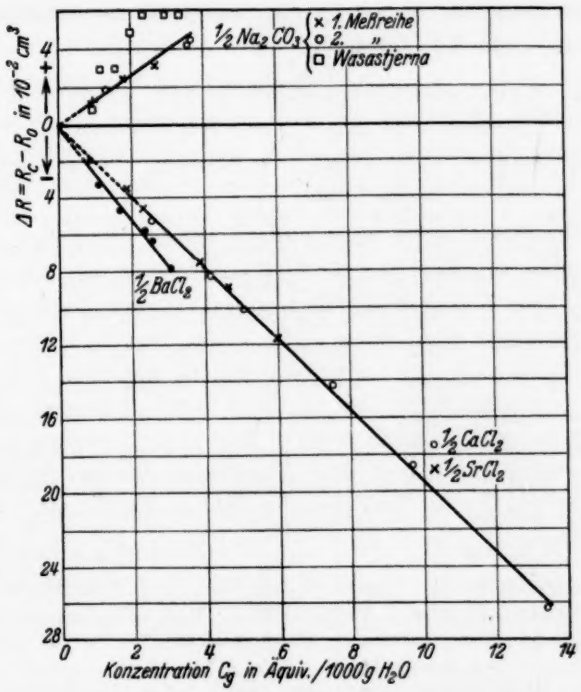

Fig. 1. Konzentrationsgänge der Äquivalentrefraktion in Lösung.

Charakterisierung der Konzentrationsgänge werden deshalb in Tabelle 2 die Werte $\frac{\Delta R}{\Delta C_g}$ angegeben. Bei Na_2CO_3 wurden zwei Messreihen mit verschiedenen Urlösungen und Refraktometern durchgeführt. Aus der Figur erkennt man die ausgezeichnete Übereinstimmung. Die zum Vergleich mit den Werten für $SrCl_2$ und $CaCl_2$ eingezeichneten Werte für $BaCl_2$ sind der Arbeit von SHIBATA und HÖLEMANN (XX) entnommen.

Tabelle 2.

	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	Na_2CO_3
$\frac{\Delta R}{\Delta C_g}$	$-0{\cdot}019_5$	$-0{\cdot}019_6$	$-0{\cdot}026_5$	$+0{\cdot}012$

Nimmt man an, dass der lineare Verlauf der Gänge sich auch bei kleineren Konzentrationen nicht ändert[1]), so erhält man durch lineare Extrapolation für $C=0$ die in den Tabellen angegebenen Werte, welche die Summe der Refraktionen der gelösten Ionen darstellen. Daraus ergeben sich die in Tabelle 3 angegebenen Einzelrefraktionswerte, falls man, wie bisher, $R_{Na^+\text{gel}}$ zu $0{\cdot}200$ annimmt, woraus für $R_{Cl^-\text{gel}}$ $9{\cdot}02_0$ (vgl. XI) folgt.

Tabelle 3. Äquivalentrefraktionen für gelöste Ionen, bezogen auf $R_{Na^+\text{gel}} = 0{\cdot}200$ (D_3-Linie).

Na^+	$\mathbf{0{\cdot}200}$[2])	$\frac{1}{2}\,Ca^{++}$ $0{\cdot}35_0$	$\frac{1}{2}\,Sr^{++}$ $0{\cdot}94_0$	$\frac{1}{2}\,Ba^{++}$ $2{\cdot}18_0$[3])
Cl^-	$9{\cdot}06_5$[2])	$\frac{1}{2}\,CO_3^{--}$ $6{\cdot}07_0$		

Zum Vergleich seien einige ältere Werte angeführt. Für $C=0$ gibt A. HEYDWEILLER[4]) bei $SrCl_2$ R_{18^0} zu $19{\cdot}70$ an, wir fanden R_{25^0} zu $20{\cdot}02$. Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen der älteren Messungen (vgl. dazu XIV). Für Na_2CO_3 liegen Messungen von WASASTJERNA[5]) vor im Gebiet von C_v zwischen $0{\cdot}2$ und 3. In der Figur sind seine Werte bis zu $C=1$ herab eingezeichnet. Der aus unseren Messungen folgende positive Konzentrationsgang kommt auch bei WASASTJERNA deutlich zum Vorschein. Wegen der erheblichen Streuung seiner Werte lässt sich die Stärke des Ganges aber schwer beurteilen[6]).

[1]) Vgl. W. GEFFCKEN, Naturw. **19**, 321. 1931. [2]) Vgl. XI. [3]) Vgl. XX. [4]) A. HEYDWEILLER, Physikal. Z. **26**, 526. 1925. [5]) J. A. WASASTJERNA, Lösningars optiska egenskaper, Diss., Tabelle 53, Helsingfors 1920. [6]) Die unterhalb $C=1$ von WASASTJERNA gemessenen Werte kommen für die Beurteilung des Konzentrationsganges nicht in Betracht (vgl. IX, XIV), und sind deshalb in der Figur nicht eingezeichnet.

3. Diskussion der Resultate.

Die Stärke der negativen Gänge ist beim $CaCl_2$ und $SrCl_2$ innerhalb der Fehlergrenzen gleich, der Gang bei $BaCl_2$ ist deutlich stärker. Nach der von K. Fajans (vgl. z. B. XXI) vertretenen Auffassung stellen diese Gänge den refraktometrischen Effekt der mit steigender Konzentration zunehmenden Assoziation der Ionen dar. Bei dem Vorgang $Me^{++}\,aq + Cl^-\,aq = MeCl^+aq$ tritt ein Cl^--Ion in die unmittelbare Nähe eines Me^{++}-Ions unter Verdrängung der sie trennenden Wassermoleküle. Dadurch wird die Refraktion des leicht deformierbaren Cl^- erniedrigt, während der entsprechende, die Refraktion ebenfalls erniedrigende, aber schwächere Effekt der Feldwirkung des Metallions auf die Wassermoleküle wenigstens zum Teil aufgehoben wird. So erklärt sich, dass auch im Falle der Erdalkalichloride bei steigender Konzentration eine Erniedrigung der Refraktion resultiert, ähnlich wie bei allen anderen bisher untersuchten Chloriden. Auch für den extremen Fall der Assoziation gelöster Ionen, wie er im Übergang aus der unendlich verdünnten Lösung zum kristallisierten Salz vorliegt, findet etwa beim $SrCl_2$ ($R_0 = 20{\cdot}02$, $R_{fest} = 18{\cdot}74$[1])) eine erhebliche Erniedrigung der Refraktion statt.

Die Stärke der Gänge sollte nach der erwähnten Auffassung abhängig sein einerseits von dem Grad der Assoziation bei gegebener Konzentration, andererseits von der Stärke des refraktometrischen Effekts bei der Bildung eines einzelnen assoziierten Ionenpaares. Es ist nach allen bisherigen Überlegungen und Erfahrungen zu erwarten, dass letzterer Effekt für Sr^{++} stärker ist als für das grössere Ba^{++}. Wenn wir also trotzdem den negativen Gang bei $BaCl_2$ stärker finden als bei $SrCl_2$, so wäre daraus zu folgern, dass die Assoziation bei letzterem schwächer ist als bei ersterem. Ähnlich wie bei dem entsprechenden Verhalten von NaJ und KJ (vgl. XXI), steht dieser Schluss in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die osmotischen Koeffizienten der Lösungen von $BaCl_2$ kleiner sind als die von $SrCl_2$: Die molare Gefrierpunktserniedrigung ist für 0·1 bzw. 1 mol. Lösung bei $BaCl_2$ 4·70 bzw. 5·20, für $SrCl_2$ 4·82 bzw. 5·83[2]).

Der Vergleich von $CaCl_2$ und $SrCl_2$ zeigt, dass sowohl die osmotischen Koeffizienten[2]) als auch die Refraktionsgänge praktisch gleich

[1]) P. Wulff und A. Heigl (XVI). [2]) International Critical Tables, Bd. IV, S. 257, 258. 1928.

sind. Eine nähere Diskussion dieser Verhältnisse soll bis zur Untersuchung des $MgCl_2$ aufgeschoben werden.

Die Deutung des positiven Vorzeichens des Ganges bei Na_2CO_3 wird sich erst dann mit einiger Sicherheit geben lassen, wenn der refraktometrische Effekt der Wechselwirkung zwischen Anion und Wasser geklärt sein wird.

Herrn Prof. K. Fajans danke ich ergebenst für die Anregung zu dieser Arbeit und für die gütige Unterstützung während ihrer Ausführung. Herrn Dr. P. Hölemann drücke ich für freundliche Hilfe und wertvolle Ratschläge meinen besten Dank aus.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

Die Hydrolysegeschwindigkeit von Pyrophosphorsäure.

Von

Anton Kailan.

(Eingegangen am 15. 4. 32.)

Es wird auf die diesbezüglichen Messungen von LEOPOLD PESSEL aufmerksam gemacht.

Im Anschluss an die kürzlich[1]) hier unter obigem Titel veröffentlichte Mitteilung von JYTTE MUUS möchte ich erwähnen, dass LEOPOLD PESSEL[2]) in den Jahren 1921 bis 1922 auf meine Veranlassung die Hydratisierungsgeschwindigkeiten sowohl von Meta- als auch von Pyrophosphorsäurelösungen mit und ohne Zusatz von 0·02 bis 0·4 Molen Chlorwasserstoff (c) pro Liter bei 25° gemessen und die monomolekularen Koeffizienten (k) in erster Annäherung den Wasserstoffionenkonzentrationen ($C_{H^\cdot}$) proportional ansteigend gefunden hat.

Bei der Pyrophosphorsäure erhielt er als Mittel sehr stark schwankender, aber keinen Gang zeigender Einzelwerte (für Stunden und BRIGGSche Logarithmen) $\frac{k}{C_{H^\cdot}} = 0{\cdot}010$ oder $0{\cdot}011$, je nachdem, ob er die $C_{H^\cdot}$ (klassisch) berechnete oder (bis $c = 0{\cdot}2$) aus den gleichzeitig gemessenen Leitfähigkeiten der betreffenden Lösungen unter der Annahme einer mittleren — von der Verdünnung unabhängigen — Äquivalentleitfähigkeit von 420 rez. Ohm ermittelte. Der Unterschied gegenüber der Rechnung mit den wahren Wasserstoffionenkonzentrationen bleibt innerhalb der Grenzen der bei PESSEL vorkommenden Schwankungen der „Konstanten".

JYTTE MUUS findet nun im Mittel bei den Versuchen ohne Zusatz von KCl für $\frac{k}{C_{H^\cdot}}$ bei 20° bzw. 40° $0{\cdot}00571$ bzw. $0{\cdot}0654$, somit pro 5° eine Zunahme um 84%, also für 25° etwa $0{\cdot}010$ bis $0{\cdot}011$, was mit den PESSELschen Mittelwerten übereinstimmt.

[1]) Z. physikal. Ch. (A) **159**, 268. 1932. [2]) LEOPOLD PESSEL, Monatsh. Ch. **43**, 601. 1922. Ber. Wien. Akad. **131**, 553. 1922 (S. 561, Zeile 14 von oben soll es $0{\cdot}010$ statt $0{\cdot}10$ heissen). Vgl. auch A. KAILAN und J. SCHROTH, Monatsh. Ch. **47**, 1. 1926. Ber. Wien. Akad. **135**, 1. 1926.

Wien, im April 1932.

Bücherschau.

Kolloidreaktionen der Rückenmarkflüssigkeit (Technik, Klinik und Theorie), von Dr. med. WILLY SCHMITT, Privatdozent und Oberarzt der Medizinischen Universitäts-Poliklinik Leipzig. VIII und 181 Seiten mit 69 Figuren und 3 Tafeln. Theodor Steinkopff, Dresden 1932. Preis brosch. M. 12.50, geb. M. 13.50.

Unter Kolloidreaktionen der Rückenmarksflüssigkeit (des sogenannten Liquors) werden solche Reaktionen verstanden, die sich auf den Zusatz von kolloiden Suspensoiden, von denen das kolloide Gold und kolloide Harzlösungen (Mastix-, Benzoeharz) praktisch vor allem in Betracht kommen, zur Rückenmarksflüssigkeit ergeben. In der typischen Form sind die Reaktionen als Reihenreaktionen mit einer Verdünnungsreihe der Rückenmarksflüssigkeit ausgestaltet. Ihr Ergebnis stellt sich also in Kurvenformen dar. Die sogenannten Einglasmethoden spielen demgegenüber eine untergeordnete Rolle. Die vorliegende Arbeit ist für den Mediziner geschrieben. Praktische Gesichtspunkte der Technik und klinischen Verwertung stehen voran und nehmen den Hauptteil des Buches ein. Grosse eigene Erfahrung, vorsichtige Kritik und Fernhalten von aller Schematisierung machen seine Lektüre für den, der Kolloidreaktionen auszuführen oder zu beurteilen hat, sehr wertvoll. Aber auch der Kolloidchemiker, der sich für das biologische Problem der Kolloidreaktionen der Rückenmarksflüssigkeit interessiert, wird Orientierung und Anregung finden. Aus dem Abschnitt über die Theorie der Flockungsreaktionen ergibt sich, dass zwar über die Grundlagen des Geschehens eine begründete Meinungsbildung möglich ist, dass aber im einzelnen noch sehr viel aufzuklären bleibt. Für die Kurvenbildung ist die Schutzwirkung der Liquoralbumine und die fällende Wirkung der Liquorglobuline massgebend. Die anderen Liquorbestandteile spielen keine Rolle. Unter den vorliegenden Bedingungen der Wasserstoffionenkonzentration und des Elektrolytgehaltes kommt die Flockung im isoelektrischen Punkt sowie die Flockung entgegengesetzt geladener Kolloide nur in den seltensten Fällen in Frage, vor allem nicht bei den wichtigsten Verfahren, der Goldsol- und Mastixreaktion.

Alfred Klopstock.

Kolloidchemie des Glases, von Dr. R. E. LIESEGANG. 48 Seiten mit 12 Figuren. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931. Preis M. 4.—.

Diese Sonderausgabe aus LIESEGANG: Kolloidchemische Technologie, 2. Auflage, ist, wie alles aus der Feder LIESEGANGS, sachkundig, originell und inhaltsreich. Sie beginnt mit Betrachtungen über den Glaszustand unter kolloidchemischen Gesichtspunkten, wobei sich freilich die allgemeine Unklarheit über die Gallerten zwangsläufig bemerkbar macht. Daneben gestellt ist: das Glas als nichtfester Körper, als unterkühlte Flüssigkeit und als Kolloidelektrolyt. Den technischen Problemen widmen sich mehr die folgenden Kapitel über Teilchengrösse der Rohstoffe, Kühlung und Härtung, Entglasung, Opal- und Milchglas. Kolloidchemisch heben sich besonders die Kapitel über Färben der Gläser und Viscosität heraus. Für den physikalischen Chemiker interessant und beachtenswert ist das Schlusskapitel über Gase und Wasser im Glas, welches allerdings mit Rücksicht auf den speziellen kolloidchemischen Zweck nicht vollständig ist.

Mit Befriedigung stellt man fest, dass, wie der Titel es verspricht, wirklich über Kolloidchemie des Glases abgehandelt wird, und zwar auch in den technischen Problemen; dass nicht lediglich eine Technologie gegeben wird, wie man es bei angeblich kolloidchemischen Darstellungen häufig findet. *A. Kuhn.*

Chemistry at the Centenary (1931) Meeting of the British Association, IX und 272 Seiten. Heffer, Cambridge 1932. Preis 7/6 d net.

Der Band beginnt mit einer Rede H. Hartleys über „Michael Faraday und die Theorie der elektrischen Leitfähigkeit", die in liebevoller Darstellung der grundlegenden Arbeiten des englischen Forschers seine Persönlichkeit erstehen lässt und dann die Entwicklung der experimentellen Kenntnisse und ihrer theoretischen Deutung bis zur Debye-Hückel-Onsagerschen Theorie schildert. Daran schliesst sich die Einführung von Hartley zur „Diskussion über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Eigenschaften der Elektrolyte" an, in der Debye, Bjerrum, Brönsted, Fajans, Philip, Guggenheim, Butler, Scatchard, Lange, MacBain und Lowry sprachen. Das zweite Thema behandelt die Vitamine A und B, und die damit zusammenhängenden Probleme (Hopkins [Einführung], Karrer, v. Euler, Morton und Heilbron, Kuhn, Moore, Drummond, Jansen, Peters, Callow, Windaus, Reerink und van Wijk, Simpson, Robinson). Im dritten Teil des Buches werden die auf dem „Symposion über die britische Brennstofffrage" gehaltenen Vorträge und Bemerkungen wiedergegeben (Milne-Watson, Cadman, Tizard, Irvine, Bone) und im vierten die „Diskussion über die Struktur einfacher Moleküle" (Debye, Lennard-Jones, Fowler, Henri [Vortrag fehlt], Heisenberg, Born, Bragg). Eine Liste ausgestellter Chemikalien und ein Bericht über den Besuch der Fulham Works schliesst sich an. Die Beiträge sind so vielgestaltig, dass eine eingehende Besprechung nicht erfolgen kann. Die Angabe der Hauptthemen und der Namen, die das Niveau der Tagung charakterisieren, und die Feststellung, dass der Leser einen lebendigen Eindruck von den Diskussionen erhält, muss deshalb genügen.

A. Weissberger.

Neuere Forschungen über die optische Aktivität chemischer Moleküle von G. Kortüm. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Neue Folge, Heft 10. 118 Seiten. Ferdinand Enke, Stuttgart 1932. Preis brosch. M. 11.10.

Das Verständnis des Zusammenhanges von chemischer Konstitution und optischer Aktivität hat in den letzten Jahren vor allem durch die Arbeiten von W. Kuhn und K. Freudenberg ausserordentliche Fortschritte gemacht. Nach einer Schilderung der älteren Theorie (Drude) wird die sie fortsetzende und vertiefende neue (Kuhn) klar und verständlich dargestellt und über ihre Anwendung auf verschiedene Probleme der optischen Aktivität berichtet. Die Darstellung ist systematisch und übersichtlich, und der Verfasser, der selbst Verdienste um die Klärung einiger wesentlicher Fragen hat, nimmt kritisch und ordnend Stellung. Das Heft ist zur Einführung in ein wichtiges Kapitel der Stereochemie um so mehr geeignet, als es am Schluss eine schöne Zusammenstellung neuerer Literatur bringt. *A. Weissberger.*

Das periodische System in neuer Anordnung, von DARWIN O. LYON. Mit Tabellen über fünfzehn physikalische Konstanten in Anordnung nach der Ordnungszahl der Elemente und nach der Grösse der Konstanten. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1931. Preis geh. M. 8.—, geb. M. 10.—.

Das Buch von LYON ist zuerst im Jahre 1927 erschienen. Der Plan, fünfzehn wichtige Konstanten für sämtliche chemischen Elemente zusammenzustellen und die Ergebnisse in Kurven anschaulich zu machen, schien in Anbetracht des hohen Preises und der Unhandlichkeit grösserer Tabellenwerke recht nützlich; doch die Durchführung entsprach nicht den zu stellenden Anforderungen, da man bei einer wissenschaftlichen Schrift, die immer dieselben Konstanten in verschiedenartigster Anordnung präsentiert, verlangen muss, dass bei der Auswahl der Konstanten nicht nur auf die Originalliteratur zurückgegangen, sondern diese auch kritisch bewertet und genau zitiert wird. Für die Enttäuschung, die das Buch in dieser Beziehung bereitete, konnte der Text mit seinen weitschweifigen und unklar disponierten Erörterungen über sehr verschiedenartige — besonders auch astrophysikalische — Fragen keinen Ersatz bieten.

Immerhin konnte man erwarten, dass eine zweite Auflage die offenkundigen Fehler der ersten vermeiden würde. Die jetzt erschienene Ausgabe scheint aber ein völlig unveränderter Abdruck der ersten zu sein; es ist dem Referenten nicht gelungen, irgendeine Ergänzung zu finden, die auf ein späteres Stadium der Abfassung als 1927 hinweisen würde. Eine Schrift, die neben den bereits erwähnten Mängeln obendrein bei ihrem neuen Erscheinen bereits veraltet ist, kann nicht empfohlen werden. *F. Paneth.*

Die Feldspäte und ihre praktische Bestimmung, von K. CHUDOBA. X und 54 Seiten mit 46 Figuren im Text und 4 Tafeln. E. Schweizerbart, Stuttgart 1932. Preis brosch. M. 5.—, geb. M. 6.—.

Die Bestimmung der Mischkristalle von Natron- und Kalkfeldspäten ist bekanntlich eine der wichtigsten Aufgaben des mineralogischen Mikroskopikers. Eine reichhaltige Literatur über die Methoden der optischen Analyse der Plagioklase steht zur Verfügung, gipfelnd in den bewundernswerten Arbeiten der Schule von F. BECKE und in E. FEDOROWS genialer Methode des Universaldrehtisches. An einem kleinen, ganz für den Praktiker bestimmten Buche fehlte es noch, und CHUDOBAS Schrift erfüllt diese Lücke aufs beste. Es werden im ersten Teil die wichtigsten optischen Eigenschaften der Plagioklase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung dargelegt, danach die Bestimmung derselben auf Grund des Auslöschungsverhaltens sowie nach den einfachsten Universaltischmethoden geschildert. Die klaren, allenthalben leicht verständlichen Anleitungen verdienen besonders anerkannt zu werden. Die neuesten Arbeiten CHUDOBAS sowie von EBERT und RITTMANN über die Zonenmethode sind in besonders praktisch nützlicher Ausführlichkeit dargestellt.

W. Eitel.